

MODIFIED THERMOPLASTIC NORBORNENE POLYMER AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF**Publication number:** WO9818837**Publication date:** 1998-05-07**Inventor:** HOSAKA TOHRU (JP); WAKIZAKA YASUHIRO (JP);
MISAWA MARI (JP); KODEMURA JUNJI (JP)**Applicant:** NIPPON ZEON CO (JP); HOSAKA TOHRU (JP);
WAKIZAKA YASUHIRO (JP); MISAWA MARI (JP);
KODEMURA JUNJI (JP)**Classification:****- international:** C08F8/00; C08F277/00; C08J5/18; H05K1/03;
C08F8/00; C08F277/00; C08J5/18; H05K1/03; (IPC1-7):
C08F277/00; B32B15/08; C08F8/00; C08J5/18;
C08J5/24; C08L51/00**- european:** C08F8/00; C08F277/00; C08J5/18**Application number:** WO1997JP03933 19971029**Priority number(s):** JP19960303728 19961029; JP19960334901 19961129**Also published as:**

EP0936230 (A1)

EP0936230 (A4)

Cited documents:

JP62027412

JP3185013

JP3188113

JP50059488

JP6248164

Report a data error here**Abstract of WO9818837**

A modified thermoplastic norbornene polymer produced by grafting a norbornene addition polymer with at least one unsaturated compound selected from the group consisting of unsaturated epoxy compounds and unsaturated carboxylic acid compounds, wherein the rate of modification by grafting with an unsaturated epoxy compound is 3 to 50 mole % or that with an unsaturated carboxylic acid compound is 7 to 50 mole %, and the number-average molecular weight (Mn) is 500 to 500,000; a process for the production of the same; and a cross-linkable polymer comprising the modified thermoplastic norbornene polymer and a cross-linking agent.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08F 277/00, 8/00, C08L 51/00, C08J 5/18, 5/24, B32B 15/08	A1	(11) 国際公開番号 WO98/18837 (43) 国際公開日 1998年5月7日 (07.05.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03933 (22) 国際出願日 1997年10月29日 (29.10.97) (30) 優先権データ 特願平8/303728 1996年10月29日 (29.10.96) JP 特願平8/334901 1996年11月29日 (29.11.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 保坂 享(HOSAKA, Tohru)(JP/JP) 脇坂康寿(WAKIZAKA, Yasuhiro)(JP/JP) 三沢真理(MISAWA, Mari)(JP/JP) 小出村順司(KODEMURA, Junji)(JP/JP) 〒210 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 西川繁明(NISHIKAWA, Shigeaki) 〒116 東京都荒川区東口暮里三丁目43番8号 ビジュアル・シティー401号 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: MODIFIED THERMOPLASTIC NORBORNENE POLYMER AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF (54) 発明の名称 変性熱可塑性ノルボルネン系重合体及びその製造方法 (57) Abstract A modified thermoplastic norbornene polymer produced by grafting a norbornene addition polymer with at least one unsaturated compound selected from the group consisting of unsaturated epoxy compounds and unsaturated carboxylic acid compounds, wherein the rate of modification by grafting with an unsaturated epoxy compound is 3 to 50 mole % or that with an unsaturated carboxylic acid compound is 7 to 50 mole %, and the number-average molecular weight (Mn) is 500 to 500,000; a process for the production of the same; and a cross-linkable polymer comprising the modified thermoplastic norbornene polymer and a cross-linking agent.		

明細書

変性熱可塑性ノルボルネン系重合体及びその製造方法

5

<技術分野>

本発明は、ノルボルネン系モノマーの付加重合体を不飽和エポキシ化合物または不飽和カルボン酸化合物によりグラフト変性してなる変性熱可塑性ノルボルネン系重合体及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、誘電率などの電気特性、金属（金属箔、金属配線など）やシリコンウエハなどの他材との密着性、耐熱性、耐湿性などに優れ、しかも高濃度の溶液とすることができ、溶液中での各種配合剤の均一分散性にも優れた変性熱可塑性ノルボルネン系重合体及びその製造方法に関する。

15 本発明の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体は、これらの諸特性を生かして、例えば、プリプレグの含浸用樹脂、シート、層間絶縁膜などとして、電気・電子機器分野において好適に使用することができる。

20 <背景技術>

近年、高度情報化社会の急激な進展にともない、エレクトロニクス産業分野において、情報処理の高速化や機器の小型化が強く求められている。電気・電子機器に用いられる半導体、IC、ハイブリッドIC、プリント配線板、表示素子、表示部品等の電子部品において、高周波領域で高速化や小型化を図るために、高周波領域での誘電率が十分に小さい絶縁材料が求められている。また、長期間の

ワニスを含浸させ乾燥処理した半硬化状態のシート（プリプレグ）を作製し、次いで、銅箔または外層用銅張板、プリプレグ、内層用銅張板などを鏡面板の間に順にレイアップした後、加圧加熱プレスして樹脂を完全硬化させることにより製造されている。従来、樹脂材料としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂、ポリブタジエン樹脂等が用いられてきている。

しかし、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などの熱硬化性樹脂は、一般に、誘電率が4.0以上と高く、電気特性が充分ではないため、これらの熱硬化性樹脂を用いた回路基板では、演算処理の高速化や高信頼化が困難であった。一方、フッ素樹脂、ポリブタジエン樹脂などの熱可塑性樹脂を用いた回路基板は、耐熱性に劣るため、ハンダ付けの際などに、クラックや剥離が生じることがあり、しかも寸法安定性が悪く、多層化も困難であった。

そこで、近年、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を絶縁材料として使用することが提案されている。

例えば、特開昭62-34924号公報には、ノルボルネン系環状オレフィンとエチレンを付加重合させることにより、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.15～2.22のノルボルネン系樹脂を合成し、該ノルボルネン系樹脂と架橋助剤とを混練した後、粉碎し、それに有機過酸化物溶液を含浸させ、溶液を除去した後、プレス成形して架橋させる方法が開示されている。

しかしながら、この方法は、工程が複雑であることに加えて、ノルボルネン系樹脂を高濃度の溶液とすることが困難で、さらに、有機過酸化物やその他の配合剤が均一に分散しないという問題があった。したがって、この方法により得られた樹脂の溶液を用いてプリプレグを作製するには、低濃度の溶液とする必要がある。しかし、



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08F 277/00, 8/00, C08L 51/00, C08J 5/18, 5/24, B32B 15/08</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/18837</p> <p>(43) 国際公開日 1998年5月7日 (07.05.98)</p>						
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03933</p> <p>(22) 国際出願日 1997年10月29日 (29.10.97)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平8/303728</td> <td>1996年10月29日 (29.10.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平8/334901</td> <td>1996年11月29日 (29.11.96)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社(NIPPON ZEON CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</p> <p>保坂 享(HOSAKA, Tohru)(JP/JP)</p> <p>脇坂康寿(WAKIZAKA, Yasuhiro)(JP/JP)</p> <p>三沢真理(MISAWA, Mari)(JP/JP)</p> <p>小出村順司(KODEMURA, Junji)(JP/JP)</p> <p>〒210 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号</p> <p>日本ゼオン株式会社 総合開発センター内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人</p> <p>弁理士 西川繁明(NISHIKAWA, Shigeaki)</p> <p>〒116 東京都荒川区東日暮里三丁目43番8号</p> <p>ビジュアル・シティー401号 Tokyo, (JP)</p>		特願平8/303728	1996年10月29日 (29.10.96)	JP	特願平8/334901	1996年11月29日 (29.11.96)	JP	<p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平8/303728	1996年10月29日 (29.10.96)	JP						
特願平8/334901	1996年11月29日 (29.11.96)	JP						
<p>(54)Title: MODIFIED THERMOPLASTIC NORBORNENE POLYMER AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF</p> <p>(54)発明の名称 変性熱可塑性ノルボルネン系重合体及びその製造方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A modified thermoplastic norbornene polymer produced by grafting a norbornene addition polymer with at least one unsaturated compound selected from the group consisting of unsaturated epoxy compounds and unsaturated carboxylic acid compounds, wherein the rate of modification by grafting with an unsaturated epoxy compound is 3 to 50 mole % or that with an unsaturated carboxylic acid compound is 7 to 50 mole %, and the number-average molecular weight (Mn) is 500 to 500,000; a process for the production of the same; and a cross-linkable polymer comprising the modified thermoplastic norbornene polymer and a cross-linking agent.</p>								

(57) 要約

ノルボルネン系付加重合体を、不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の不飽和化合物によりグラフト変性してなる、不飽和エポキシ化合物によるグラフト変性率が3～50モル%または不飽和カルボン酸化合物によるグラフト変性率が7～50モル%で、数平均分子量(M_n)が500～500,000である変性熱可塑性ノルボルネン系重合体、その製造方法、及び該変性熱可塑性ノルボルネン系重合体と架橋材を含有する架橋性重合体組成物。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AZ	アゼルバイジャン	GE	ジョージア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MD	モルドバ	TJ	タジキスタン
BB	ババルバドス	GM	ギニア	ME	モンテネグロ	TM	トルクメニスタン
BE	ベルギー	GN	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア共和国	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BS	バハマ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
BT	ブータン	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CA	カナダ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ベトナム
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CG	コンゴ共和国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CH	スイス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CI	コートジボワール	KG	キルギス	PT	ポルトガル		
CM	カメルーン	KR	韓国	RO	ルーマニア		
CN	中国	KZ	カザフスタン	RU	ロシア		
CU	キューバ	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
CY	キプロス	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
CZ	チェコ	LR	リベリア	SI	スロベニア		
DE	ドイツ	LS	レソト	SK	スロバキア		
DK	デンマーク			SL	シエラレオネ		
EE	エストニア						

明細書

変性熱可塑性ノルボルネン系重合体及びその製造方法

5

< 技術分野 >

本発明は、ノルボルネン系モノマーの付加重合体を不飽和エポキシ化合物または不飽和カルボン酸化合物によりグラフト変性してなる変性熱可塑性ノルボルネン系重合体及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、誘電率などの電気特性、金属（金属箔、金属配線など）やシリコンウエハなどの他材との密着性、耐熱性、耐湿性などに優れ、しかも高濃度の溶液とすることができ、溶液中での各種配合剤の均一分散性にも優れた変性熱可塑性ノルボルネン系重合体及びその製造方法に関する。

15 本発明の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体は、これらの諸特性を生かして、例えば、プリプレグの含浸用樹脂、シート、層間絶縁膜などとして、電気・電子機器分野において好適に使用することができる。

20 < 背景技術 >

近年、高度情報化社会の急激な進展にともない、エレクトロニクス産業分野において、情報処理の高速化や機器の小型化が強く求められている。電気・電子機器に用いられる半導体、IC、ハイブリッドIC、プリント配線板、表示素子、表示部品等の電子部品において、高周波領域で高速化や小型化を図るために、高周波領域での誘電率が十分に小さい絶縁材料が求められている。また、長期間の

高信頼性を確保するために、ハンダ耐熱性などの耐熱性や耐湿性にも優れる絶縁材料が要求されている。さらに、コンピュータや通信機器などの情報処理機器の分野において、情報処理の高速化が迫られており、また、携帯可能なように小型化、軽量化が求められているが、それらに伴って、これらの機器に装備されている回路には、回路基板の多層化、高精度化、微細化などの高性能化が強く求められている。

近年、小型化及び高密度化実装を実現させたフリップチップ実装用のマルチチップモジュール(MCM)が開発されている。このMCMの層間絶縁膜に用いられる絶縁材料としては、上記要求特性の他に、MCMがシリコンウエハなどの基板上に絶縁層と導電層を何層にも重ねて作製されるため、長期間の高信頼性を確保するには、シリコンウエハなどの基板や金属層(金属箔や金属蒸着層など)などの導電層に対して、十分な密着性を有することが必要である。また、MCMでは、配線ピッチの短縮化によるビア径を小さくできることが要求されるため、絶縁材料には、微細加工を可能とするために、感光性を付与することが要求されている。

従来より、MCMの絶縁材料として、ポリイミド樹脂やエポキシ樹脂に感光性を付与したものが検討されている。しかしながら、従来の感光性ポリイミド樹脂は、高周波領域での誘電率等の電気特性が充分でなく、また、耐湿性が充分でないために、長期間の高信頼化への対応が困難であるという欠点をもっていた。エポキシ樹脂では、感光性を付与するためにアリル基等の感光性基の導入が試みられているが、誘電率等の電気特性が大幅に低下し、熱安定性も充分ではないという欠点をもっている。

一方、回路基板は、例えば、ガラスクロスなどの補強基材に樹脂

ワニスを含浸させ乾燥処理した半硬化状態のシート（プリプレグ）
を作製し、次いで、銅箔または外層用銅張板、プリプレグ、内層用
銅張板などを鏡面板の間に順にレイアップした後、加圧加熱プレス
して樹脂を完全硬化させることにより製造されている。従来、樹脂
5 材料としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、
フッ素樹脂、ポリブタジエン樹脂等が用いられてきている。

しかし、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などの
熱硬化性樹脂は、一般に、誘電率が4.0以上と高く、電気特性が
充分ではないため、これらの熱硬化性樹脂を用いた回路基板では、
10 演算処理の高速化や高信頼化が困難であった。一方、フッ素樹脂、
ポリブタジエン樹脂などの熱可塑性樹脂を用いた回路基板は、耐熱
性に劣るため、ハンダ付けの際などに、クラックや剥離が生じるこ
とがあり、しかも寸法安定性が悪く、多層化も困難であった。

そこで、近年、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を絶縁材料として使
15 用することが提案されている。

例えば、特開昭62-34924号公報には、ノルボルネン系環
状オレフィンとエチレンを付加重合させることにより、135℃、
デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が1.15～2.22のノル
ボルネン系樹脂を合成し、該ノルボルネン系樹脂と架橋助剤とを混
20 練した後、粉碎し、それに有機過酸化物溶液を含浸させ、溶液を除
去した後、プレス成形して架橋させる方法が開示されている。

しかしながら、この方法は、工程が複雑であることに加えて、ノ
ルボルネン系樹脂を高濃度の溶液とすることが困難で、さらに、有
機過酸化物やその他の配合剤が均一に分散しないという問題があっ
25 た。したがって、この方法により得られた樹脂の溶液を用いてプリ
プレグを作製するには、低濃度の溶液とする必要がある。しかし、

低濃度の溶液を補強基材に含浸した場合、室温で粘着しなくなるまでの乾燥時間が長く、この間に変形しないように静置しなければならないので、生産性に劣るという問題がある。また、各種用途に応じて種々の配合剤を添加する必要があるが、溶液の粘度が高いために、均一分散ができないばかりか、配合剤の種類や配合量によっては、樹脂溶液と配合剤が二相分離してしまうという欠点がある。二相分離した溶液に補強基材を浸漬しても、各成分が均一に含浸したプリプレグを得ることができない。さらに、かくして得られるプリプレグ等の成形体に銅箔を積層させても、引剥強度が充分でなく、
10 耐久性に問題がある。

特開平 6 - 2 4 8 1 6 4 号公報には、熱可塑性水素化開環ノルボルネン系樹脂と、有機過酸化物、架橋助剤、及び臭素化ビスフェノールなどの難燃化剤を溶媒中に分散させた後、得られた溶液を流延したり、あるいは補強基材に含浸させ、次いで、溶媒を除去して、熱架橋することにより、シートやプリプレグなどを製造する方法が開示されている。しかし、該公報に具体的に開示されているノルボルネン系樹脂を用いると、固形分濃度を十分に高くすることが困難で、乾燥工程での生産性が充分ではない。さらに、この方法では、均一に分散させることができる配合剤の種類や量に限定があり、また、
15 銅箔との引剥強度が充分でないため、用途分野によっては十分に適用できないという問題があった。

特開昭 6 2 - 2 7 4 1 2 号公報には、エチレンとノルボルネン系モノマーとの付加共重合体に、アリルグリシジルエーテル等の不飽和エポキシ化合物をグラフトした変性環状オレフィン共重合体が提案されている。この樹脂材料は、電気特性、耐熱性、密着性などに
25 優れることが報告されている。しかしながら、この先行文献に具体

的に開示されている変性ポリマーは、グラフト変性率が充分でないため、金属やシリコンウエハ等の他材との密着性が充分でなく、しかも、耐熱性が不充分であり、ハンダリフロー工程やスパッタリング工程で変形やクラックが生じやすいという問題点を有していた。

5 一方、特開平 2-298510 号公報には、エチリデンノルボルネンやジシクロペンタジエンを付加重合させたノルボルネン系付加重合体中の炭素-炭素不飽和結合を 100% エポキシ化することにより、封止材として有用なエポキシ基含有ノルボルネン系付加重合体の得られることが開示されている。しかしながら、このエポキシ
10 基含有ノルボルネン系付加重合体は、エポキシ基の含有率が高すぎるため、MCM 等の絶縁材料として採用するには、誘電率等の電気特性や耐湿性が充分ではない。また、炭素-炭素二重結合をエポキシ化したものでは、炭素-炭素二重結合が多数残存しやすいため、熱安定性や誘電率等の電気特性が充分ではない。

15 また、特開平 6-172423 号公報には、ジシクロペンタジエンとプロピレンとの付加共重合体中の炭素-炭素二重結合をパーオキシドでエポキシ化したエポキシ基含有ノルボルネン付加共重合体が開示されている。このポリマーは、親水性や接着性がある程度改善されているものの、MCM 等の絶縁材料として使用するには、耐
20 熱性に劣り、しかも導電層である金属との密着性も充分ではない。

< 発明の開示 >

本発明の目的は、高周波領域における誘電率等の電気特性、耐熱性、耐湿性、及び熱安定性に優れ、しかも、金属やシリコンウエハ
25 等の他材との密着性にも優れた変性熱可塑性ノルボルネン系重合体及びその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、高周波領域における誘電率等の電気特性、耐熱性、耐湿性、及び熱安定性に優れ、しかも、金属やシリコンウエハ等の他材との密着性にも優れ、さらには、架橋剤の配合にも適したエポキシ基含有ノルボルネン系重合体を含んでなる架橋性重合体組成物を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、耐熱性、誘電率等の電気特性、及び金属箔との引剥強度に優れ、高濃度の溶液とすることができ、しかも溶液中での配合剤の均一分散性に優れる変性熱可塑性ノルボルネン系重合体、その製造方法、及び該変性熱可塑性ノルボルネン系重合体と架橋剤とを含んでなる架橋性重合体組成物を提供することにある。

本発明者らは、前記の如き従来技術の問題点を克服するために鋭意研究を行った結果、特定の繰返し単位を有するノルボルネン系付加重合体に、有機過酸化物の存在下で、不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の不飽和化合物をグラフト変性してなる変性熱可塑性ノルボルネン系重合体により、前記目的を達成できることを見いだした。

本発明の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体は、耐熱性に優れ、高周波領域で優れた誘電率を示し、耐湿性を損なわずに金属やシリコンウエハ等の他材との密着性が十分に改善され、さらには、感光性架橋剤等の分散性が良好で、しかも光硬化させても誘電率等の電気特性の低下が殆ど見られない。

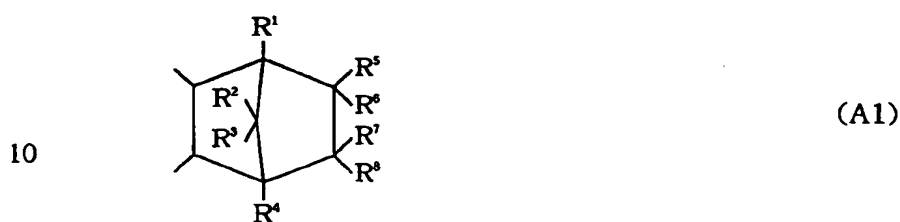
また、本発明の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体は、高濃度の溶液とすることができ、かつ、溶液中に種々の配合剤を高濃度でも均一分散することができる。また、その溶液は、補強基材に対する含浸性に優れ、製膜性も良好であるため、該変性熱可塑性ノルボル

ネン系重合体と架橋剤とを含有する架橋性重合体組成物を用いてプリプレグやシートを作成することができる。しかも、プリプレグやシートから作成した積層体は、耐熱性や誘電率に優れ、かつ、金属張り積層体にした場合、金属層との引剥強度に優れている。

5 本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

かくして、本発明によれば、

式 (A 1)



〔式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基（ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）で置換された炭化水素基である。

15

ただし、 $R^5 \sim R^8$ は、2つ以上が互いに結合して、単環または多環を形成してもよく、この単環または多環は、炭素－炭素二重結合を有していても、芳香環を形成してもよい。 R^5 と R^6 とで、または R^7 と R^8 とで、アルキリデン基を形成してもよい。〕

20

で表される繰返し単位〔A〕を有するノルボルネン系付加重合体を、不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の不飽和化合物によりグラフト変性してなる、不飽和エポキシ化合物によるグラフト変性率が3～50モル%または不飽和カルボン酸化合物によるグラフト変性率が7～50モル%で、数平均分子量(M_n)が500～500,000である

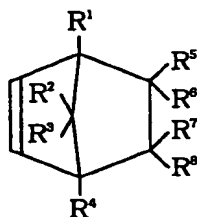
25

変性熱可塑性ノルボルネン系重合体が提供される。

ノルボルネン系付加重合体は、前記繰返し単位〔A〕以外に、ビニル化合物に由来する繰返し単位を有していてもよい。

また、本発明によれば、式（a1）

5



(a1)

〔式中、各符号の意味は、式（A1）のものと同じである。〕

10 で表されるノルボルネン系モノマーを、周期律表第V I I I族に属する遷移金属化合物を主成分とする重合触媒の存在下に付加重合し、次いで、得られたノルボルネン系付加重合体を有機過酸化物の存在下に、不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の不飽和化合物を反応させてグラフ

15 ト変性することを特徴とする変性熱可塑性ノルボルネン系重合体の製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、前記変性熱可塑性ノルボルネン系重合体と架橋剤とを含んでなる架橋性重合体組成物が提供される。

20 <発明を実施するための最良の形態>

エポキシ基含有ノルボルネン系重合体

（1）ノルボルネン系重合体

本発明で使用されるノルボルネン系重合体は、式（A1）で表される繰返し単位〔A〕を有する。

25 式（A1）中、各符号の意味は、次のとおりである。

$R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原

子、アルコキシ基、エステル基（例えば、アルキルエステル基）、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基（すなわち、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）で置換された炭化水素基であり、
5 高い耐湿性が要求される場合は、水素原子または炭化水素基である。

ただし、 $R^5 \sim R^8$ は、2つ以上が互いに結合して、単環または多環を形成してもよく、この単環または多環は、炭素-炭素二重結合を有していても、芳香環を形成してもよい。 R^5 と R^6 とで、または R^7 と R^8 とで、アルキリデン基を形成してもよい。もちろん、これらの
10 単環、多環または芳香環には、前記の如き置換基（炭化水素基、極性基、または極性基で置換された炭化水素基）がついていてもよい。

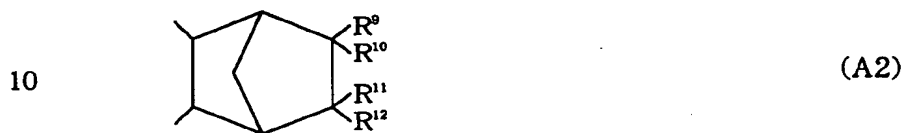
式(A1)中のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子を挙げることができる。炭化水素基としては、例えば、炭素数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のアルキル基、炭素数が2~20、好ましくは2~10、
15 より好ましくは2~6のアルケニル基、炭素数3~15、好ましくは3~8、より好ましくは5~6のシクロアルキル基、及び炭素数が6~12、好ましくは6~8、より好ましくは6のアリール基などを挙げることができる。極性基で置換された炭化水素基としては、
20 例えば、炭素数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のハロゲン化アルキル基を挙げることができる。

アルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-アミル基、*n*-ヘキシル基、デシル基などが挙げられる。アルケ
25 ニル基の具体例としては、例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基などが挙げられる。アリール

基の具体例としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、
 ビフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

式(A1)中のアルキリデン基としては、極性基で置換されない
 ものが防湿性を高度に高める好適であり、また、その炭素原子数は、
 通常1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～6の範囲
 である。アルキリデン基の具体例としては、メチリデン基、エチリ
 デン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基などが挙げられる。

繰り返し単位[A]の好適な例としては、例えば、式(A2)



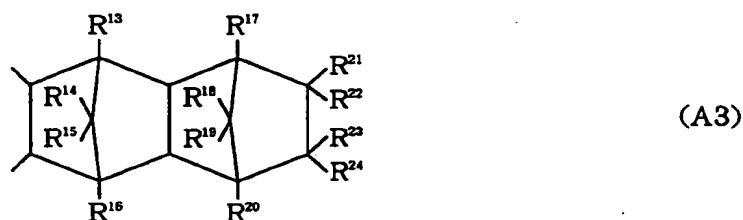
で表される繰り返し単位を挙げることができる。

式(A2)中のR⁹～R¹²は、それぞれ独立に、水素原子、アルキ
 ル基、アルケニル基、またはアリール基であり、通常、水素原子ま
 たはアルキル基である。アルキル基の炭素数は、目的に応じて適宜
 選択されるが、通常1～6、好適には1～4、より好適には1～3
 の範囲である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プ
 ロピル基、i-プロピル基などが好適である。アルケニル基の炭素
 数は、目的に応じて適宜選択されるが、通常2～6、好適には2～
 4、より好適には2～3の範囲である。アルケニル基としては、ビ
 ニル基、及びプロペニル基が好適である。アリール基の炭素数は、
 目的に応じて適宜選択されるが、通常6～12、好適には6～10、
 より好適には6～8である。アリール基としては、フェニル基及び
 トリル基が好適である。

また、式(A2)中のR⁹とR¹⁰とで、またはR¹¹とR¹²とで低級
 アルキリデン基を形成していてもよい。低級アルキリデン基の炭素

数は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常 1 ～ 6、好適には 1 ～ 4、より好適には 1 ～ 3 の範囲である。低級アルキリデン基の好ましい例としては、例えば、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基などが挙げられる。

- 5 繰り返し単位 [A] の他の好適な例としては、式 (A 3)



- 10 で表される繰り返し単位を挙げることができる。

式 (A 3) 中の $R^{13} \sim R^{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基（例えば、アルキルエステル基）、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基（すなわち、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、

15 シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）で置換された炭化水素基であり、高い耐湿性が要求される場合は、水素原子または炭化水素基である。

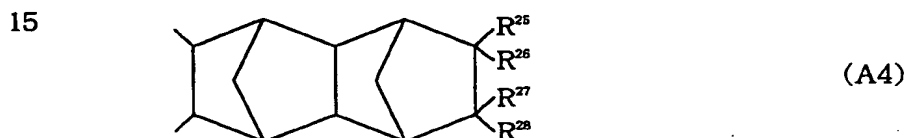
- ただし、 $R^{21} \sim R^{24}$ は、2 つ以上が互いに結合して、単環または多環を形成してもよく、この単環または多環は、炭素－炭素二重結合を有していても、芳香環を形成してもよい。 R^{21} と R^{22} とで、または R^{23} と R^{24} とで、アルキリデン基を形成してもよい。これらの単環、多環または芳香環には、前記の如き置換基（炭化水素基、極性基、または極性基で置換された炭化水素基）がついていてもよい。ただし、高い耐湿性が要求される場合は、置換基として炭化水素基が好
- 20
- 25 ましい。

式 (A 3) 中のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、

臭素原子、及びヨウ素原子を挙げることができる。炭化水素基としては、例えば、炭素数 1～20、好ましくは 1～10、より好ましくは 1～6 のアルキル基、炭素数が 2～20、好ましくは 2～10、より好ましくは 2～6 のアルケニル基、炭素数 3～15、好ましくは 3～8、より好ましくは 5～6 のシクロアルキル基、及び炭素数が 6～12、好ましくは 6～8、より好ましくは 6 のアリール基などを挙げることができる。極性基で置換された炭化水素基としては、例えば、炭素数 1～20、好ましくは 1～10、より好ましくは 1～6 のハロゲン化アルキル基を挙げることができる。

式 (A3) 中のアルキリデン基としては、極性基で置換されないものが防湿性を高度に高める好適であり、また、その炭素原子数は、通常 1～20、好ましくは 1～10、より好ましくは 1～6 の範囲である。

繰り返し単位 [A] の他の好適な例としては、式 (A4)



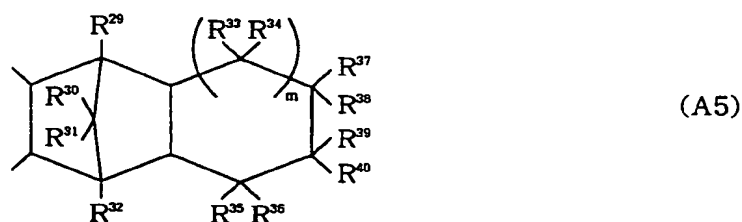
で表される繰り返し単位を挙げることができる。

式 (A4) 中の R²⁵～R²⁸ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアリール基であり、通常は、水素原子または低級アルキル基である。アルキル基の炭素数は、目的に応じて適宜選択されるが、通常 1～6、好適には 1～4、より好適には 1～3 の範囲である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基などが好適である。アルケニル基の炭素数は、目的に応じて適宜選択されるが、通常 2～6、好適には 2～4、より好適には 2～3 の範囲である。アルケニル基としては、

ビニル基、及びプロペニル基が好適である。アリール基の炭素数は、目的に応じて適宜選択されるが、通常6～12、好適には6～10、より好適には6～8である。アリール基としては、フェニル基及びトリル基が好適である。

- 5 また、式(A4)中の R^{25} と R^{26} とで、または R^{27} と R^{28} とでアルキリデン基を形成していてもよい。アルキリデン基の炭素数は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常1～6、好適には1～4、より好適には1～3の範囲である。アルキリデン基の好ましい例として、例えば、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、
- 10 イソプロピリデン基などが挙げられる。

繰り返し単位[A]の他の好適な例としては、式(A5)



15 で表される繰り返し単位を挙げることができる。

式(A5)中の m は、0、1または2であり、 m が0の場合は、シクロペンタン環を形成している。

- 式(A5)中の $R^{29} \sim R^{40}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基（例えば、アルキルエステル基）、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基（すなわち、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）で置換された炭化水素基であり、高い耐湿性が要求される場合は、水素原子または
- 20
- 25 炭化水素基である。

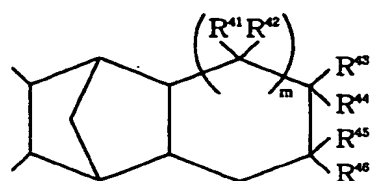
ただし、 $R^{37} \sim R^{40}$ は、2つ以上が互いに結合して、単環または多

環を形成してもよく、この単環または多環は、炭素-炭素二重結合を有していても、芳香環を形成してもよい。 R^{37} と R^{38} とで、または R^{39} と R^{40} とで、アルキリデン基を形成してもよい。また、 R^{38} と R^{39} が結合して、 R^{38} と R^{39} がそれぞれ結合している2個の炭素原子間に二重結合を形成してもよい。もちろん、これらの単環、多環または芳香環には、前記の如き置換基（炭化水素基、極性基、または極性基で置換された炭化水素基）がついていてもよい。

式(A5)中のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子を挙げることができる。炭化水素基としては、例えば、炭素数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のアルキル基、炭素数が2~20、好ましくは2~10、より好ましくは2~6のアルケニル基、炭素数3~15、好ましくは3~8、より好ましくは5~6のシクロアルキル基、及び炭素数が6~12、好ましくは6~8、より好ましくは6のアリール基などを挙げることができる。極性基で置換された炭化水素基としては、例えば、炭素数1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6のハロゲン化アルキル基を挙げることができる。

式(A5)中のアルキリデン基としては、極性基で置換されないものが防湿性を高度に高める好適であり、また、その炭素原子数は、通常1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~6の範囲である。

繰り返し単位[A]の他の好適な例としては、式(A6)



(A6)

で表される繰り返し単位を挙げることができる。

式(A 6)中の m は、0、1または2であり、0が好適である。
 m が0の場合は、シクロペンタン環を形成している。

式(A 6)中の $R^{41} \sim R^{46}$ は、それぞれ独立に、水素原子、低級アルキル基、低級アルケニル基またはアリール基であり、通常は、水素原子またはアルキル基である。アルキル基の炭素数は、目的に応じて適宜選択されるが、通常1～6、好適には1～4、より好適には1～3の範囲である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基などが好適である。アルケニル基の炭素数は、目的に応じて適宜選択されるが、通常2～6、好適には2～4、より好適には2～3の範囲である。アルケニル基としては、ビニル基、及びプロペニル基が好適である。アリール基の炭素数は、目的に応じて適宜選択されるが、通常6～12、好適には6～10、より好適には6～8である。アリール基としては、フェニル基、及びトリル基が好適である。

また、式(A 6)中の $R^{43} \sim R^{46}$ は、2つ以上が互いに結合して単環、多環または芳香環を形成していてもよく、あるいは R^{43} と R^{44} とで、または R^{45} と R^{46} とでアルキリデン基を形成していてもよい。また、 R^{44} と R^{45} が結合して、 R^{44} と R^{45} がそれぞれ結合している2個の炭素原子間に二重結合を形成してもよい。これらの中でも、 $R^{43} \sim R^{46}$ の2つ以上が互いに結合して芳香環を形成しているか、あるいは $R^{44} \sim R^{45}$ が互いに結合して炭素-炭素二重結合を形成するのが好ましい。芳香環は、通常、炭素数が1～6の低級アルキル基が置換してもよいベンゼン環である。低級アルキリデン基の炭素数は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常1～6、好適には1～4、より好適には1～3の範囲である。低級アルキリデン基の好ましい

例としては、例えば、メチリデン基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基などが挙げられる。

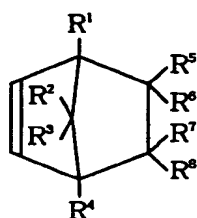
これらの式 (A 1) ないし (A 6) で表される繰返し単位 [A] は、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でも、(A 2)、(A 4)、及び (A 6) の繰返し単位を有するノルボルネン系付加重合体が好ましい。

本発明で使用するノルボルネン系付加重合体は、ノルボルネン系モノマーに由来する繰返し単位 [A] のみを有するものである場合には、特に高度の耐熱性を有する変性熱可塑性ノルボルネン系重合体を得ることができる。

本発明で使用するノルボルネン系付加重合体は、ノルボルネン系モノマーに由来する繰返し単位 [A] とビニル化合物に由来する繰返し単位を有していてもよい。この場合、ノルボルネン系モノマーの結合量は、使用目的によって適宜選択されるが、通常 30 重量%以上、好ましくは 50 重量%以上、より好ましくは 70 重量%以上である。ノルボルネン系モノマーとビニル化合物との付加共重合体を用いた場合であっても、変性熱可塑性ノルボルネン系重合体を架橋剤と組み合わせて使用すると、架橋によって優れた耐熱性を発揮することができる。

20 (2) 製造方法

前記の繰返し単位 [A] を有するノルボルネン系重合体は、式 (a 1)



(a1)

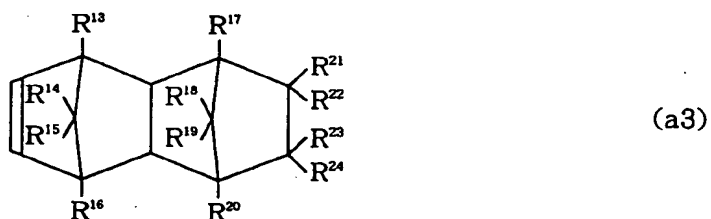
〔式中の各符号の意味は、式（A 1）のものと同じである。〕
 で表されるノルボルネン系モノマーを付加重合して得ることができる。

（ノルボルネン系モノマー）

- 5 ノルボルネン系モノマーとしては、式（a 1）で表されるノルボルネン系モノマーの中でも、式（a 2）

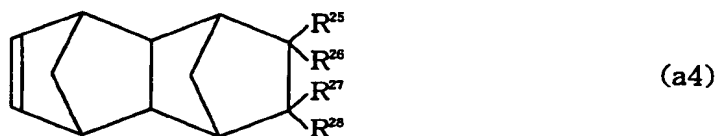


- 10 〔式中の各符号の意味は、式（A 2）のものと同じである。〕
 で表される化合物、式（a 3）



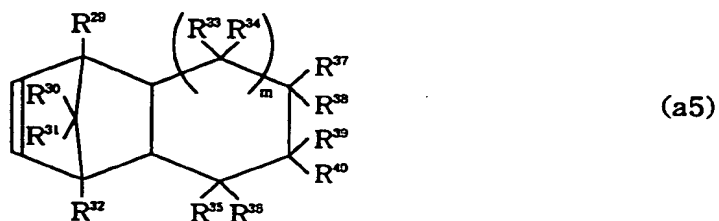
15

〔式中の各符号の意味は、式（A 3）のものと同じである。〕
 で表される化合物、式（a 4）



20

〔式中の各符号の意味は、式（A 4）のものと同じである。〕
 で表される化合物、式（a 5）

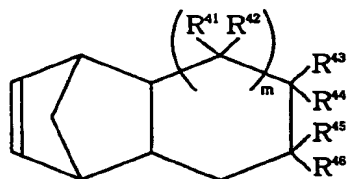


25

〔式中の各符号の意味は、式（A 5）のものと同じである。〕

で表される化合物、及び式（a 6）

5



(a6)

〔式中の各符号の意味は、式（A 6）のものと同じである。〕

で表される化合物が好ましく用いられる。これらの中でも、式（a 2）、

（a 4）、及び（a 6）で表されるノルボルネン系モノマーが特に

10 好ましい。

このようなノルボルネン系モノマーの具体例としては、例えば、
特開平 2 - 2 2 7 4 2 4 号公報、特開平 2 - 2 7 6 8 4 2 号公報、
特開平 5 - 9 7 7 1 9 号公報、特開平 7 - 4 1 5 5 0 号公報、特開
平 8 - 7 2 2 1 0 号公報などに開示されている公知のモノマーを使用
15 することができる。具体的には、以下のようなノルボルネン系モノ
マーを挙げることができる。

例えば、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン誘導体、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン誘導体、ヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-
20 ヘプタデセン誘導体、オクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] -5-ドコセン誘導体、ペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -3-デ
25 セン誘導体、トリシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}] -3-ウンデセン誘導体、ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペ

- ンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] - 3 - ペンタデセン誘導体、ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{3,6}. 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}] - 4 - エイコセン誘導体、ノナシクロ [10. 9. 1. 1^{4,7}. 1^{13,20}. 1^{15,18}. 0^{3,8}. 0^{2,10}. 0^{12,21}. 0^{14,19}] - 5 - ペンタコセン誘導体、ペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] - 3 - ヘキサデセン誘導体、ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5 - ヘンエイコセン誘導体、ノナシクロ [10. 10. 1. 1^{5,8}. 1^{14,21}. 1^{16,19}. 0^{2,11}. 0^{4,9}. 0^{13,22}. 0^{15,20}] - 5 - ヘキサコセン誘導体、1, 4 - メタノー - 1, 4, 4 a, 9 a - テトラヒドロフルオレン誘導体、1, 4 - メタノー - 1, 4, 4 a, 5, 10, 10 a - ヘキサヒドロアントラセン誘導体、及びシクロペンタジェン - アセナフチレン付加物などが挙げられる。
- より具体的には、例えば、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン、6 - メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン、5, 6 - ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン、1 - メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン、6 - エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン、6 - n - ブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン、6 - イソブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン、7 - メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン、などのビシクロ [2. 2. 1] ヘプト - 2 - エン誘導体；テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、8 - メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、8 - エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン、8 - プロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -

- 3-ドデセン、8-ブチテルトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-イソブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-ヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-シクロヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-ステアリルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、5, 10-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、2, 10-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8, 9-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-エチル-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、11, 12-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、2, 7, 9-トリメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、9-エチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、9-イソブチル-2, 7-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、9, 11, 12-トリメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、9-エチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、9-イソブチル-11, 12-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、5, 8, 9, 10-テトラメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-エチリデン-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-エチリデン-9-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-エチリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデ

- セン、8-エチリデン-9-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-n-プロピリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-n-プロピリデン-9-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-イソプロピリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-クロロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-ブロモテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8, 9-ジクロロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、などのテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン誘導体；ヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4-ヘプタデセン、12-メチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4-ヘプタデセン、12-エチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4-ヘプタデセン、12-イソブチルヘキサシクロ [6.

6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4 - ヘプタデセン、1,
6, 10 - トリメチル - 12 - イソブチルヘキサシクロ [6. 6.
1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4 - ヘプタデセン、などの
ヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 1^{10,13}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4
5 - ヘプタデセン誘導体；オクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}.
1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5 - ドコセン、15 - メチル
オクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,}
8. 0^{12,17}] - 5 - ドコセン、15 - エチルオクタシクロ [8. 8.
0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5 - ドコ
10 セン、などのオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}.
1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5 - ドコセン誘導体；ペンタシクロ [6.
6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4 - ヘキサデセン、1, 3 - ジメ
チルペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4 - ヘキサ
デセン、1, 6 - ジメチルペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,}
15 7. 0^{9,14}] - 4 - ヘキサデセン、15, 16 - ジメチルペンタシク
ロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4 - ヘキサデセン、など
のペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4 - ヘキサ
デセン誘導体；ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,17}
. 0^{3,8}. 0^{12,16}] - 5 - エイコセン、ヘプタシクロ [8. 8. 0.
20 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5 - ヘンエイコセン、
などのヘプタシクロ - 5 - エイコセン誘導体あるいはヘプタシクロ
- 5 - ヘンエイコセン誘導体；トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] -
3 - デセン、2 - メチルトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] - 3 - デ
セン、5 - メチルトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] - 3 - デセン、
25 などのトリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] - 3 - デセン誘導体；トリ
シクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}] - 3 - ウンデセン、10 - メチルトリ

- シクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}] - 3-ウンデセン、などのトリシクロ
 [4. 4. 0. 1^{2,5}] - 3-ウンデセン誘導体；ペンタシクロ [6.
 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] - 4-ペンタデセン、1, 3-ジメ
 5 チルペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] - 4-ペン
 タデセン、1, 6-ジメチルペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,}
 7. 0^{9,13}] - 4-ペンタデセン、14, 15-ジメチルペンタシク
 ロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] - 4-ペンタデセン、など
 のペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] - 4-ペンタ
 デセン誘導体；ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}]
 10 - 4, 10-ペンタデカジエン、などのジエン化合物；ペンタシク
 ロ [7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] - 3-ペンタデセン、メ
 チル置換ペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] - 3
 -ペンタデセン、などのペンタシクロ [7. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}.
 0^{8,13}] - 3-ペンタデセン誘導体；ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{3,}
 15 6. 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}] - 4-エイコセン、ジメチ
 ル置換ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{3,6}. 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,}
 7. 0^{11,16}] - 4-エイコセン、などのヘプタシクロ [8. 7. 0.
 1^{3,6}. 1^{10,17}. 1^{12,15}. 0^{2,7}. 0^{11,16}] - 4-エイコセン誘導
 体；ノナシクロ [10. 9. 1. 1^{4,7}. 1^{13,20}. 1^{15,18}. 0^{3,8}.
 20 0^{2,10}. 0^{12,21}. 0^{14,19}] - 5-ペンタコセン、トリメチル置換ノ
 ナシクロ [10. 9. 1. 1^{4,7}. 1^{13,20}. 1^{15,18}. 0^{3,8}. 0^{2,}
 10. 0^{12,21}. 0^{14,19}] - 5-ペンタコセン、などのノナシクロ [10.
 9. 1. 1^{4,7}. 1^{13,20}. 1^{15,18}. 0^{3,8}. 0^{2,10}. 0^{12,21}. 0^{14,}
 19] - 5-ペンタコセン誘導体；ペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2,}
 25 5. 1^{9,12}. 0^{8,13}] - 3-ヘキサデセン、11-メチルペンタシク
 ロ [8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] - 3-ヘキサデセン、11

- エチル - ペンタシクロ [8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] -
 3 - ヘキサデセン、10, 11 - ジメチル - ペンタシクロ [8. 4.
 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] - 5 - ヘキサデセン、などのペンタシ
 クロ [8. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{9,12}. 0^{8,13}] - 3 - ヘキサデセン誘
 5 導体；ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}.
 8. 0^{12,17}] - 5 - ヘンエイコセン、15 - メチル - ヘプタシクロ [8.
 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5 - ヘンエ
 イコセン、トリメチル - ヘプタシクロ [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1¹¹.
 18. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}] - 5 - ヘンエイコセン、などのヘプ
 10 タシクロ [8. 8. 0. 1^{4,7}. 1^{11,18}. 1^{13,16}. 0^{3,8}. 0^{12,17}]
 - 5 - ヘンエイコセン誘導体；ノナシクロ [10. 10. 1. 1⁵.
 8. 1^{14,21}. 1^{16,19}. 0^{2,11}. 0^{4,9}. 0^{13,22}. 0^{15,20}] - 6 - ヘ
 キサコセン、などのノナシクロ [10. 10. 1. 1^{5,8}. 1^{14,21}.
 1^{16,19}. 0^{2,11}. 0^{4,9}. 0^{13,22}. 0^{15,20}] - 6 - ヘキサコセン誘
 15 導体；ペンタシクロ [6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] - 4, 11
 - ペンタデカジエン、メチル置換ペンタシクロ [6. 5. 1. 1³.
 6. 0^{2,7}. 0^{9,13}] - 4, 11 - ペンタデカジエン、トリメチル置換
 ペンタシクロ [4. 7. 0. 1^{2,5}. 0^{8,13}. 1^{9,12}] - 3 - ペンタ
 デセン、ペンタシクロ [4. 7. 0. 1^{2,5}. 0^{8,13}. 1^{9,12}] - 3,
 20 10 - ペンタデカジエン、メチル置換ペンタシクロ [4. 7. 0.
 1^{2,5}. 0^{8,13}. 1^{9,12}] - 3, 10 - ペンタデカジエン、メチル置
 換ヘプタシクロ [7. 8. 0. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 1^{10,17}. 0^{11,16}. 1¹².
 15] - 4 - エイコセン、トリメチル置換ヘプタシクロ [7. 8. 0.
 1^{3,6}. 0^{2,7}. 1^{10,17}. 0^{11,16}. 1^{12,15}] - 4 - エイコセン、テ
 25 トラメチル置換ヘプタシクロ [7. 8. 0. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 1^{10,17}.
 0^{11,16}. 1^{12,15}] - 4 - エイコセン、トリシクロ [4. 3. 0. 1².

- 5] - 3, 7-デカジエン (すなわち、ジシクロペンタジエン)、2, 3-ジヒドロジシクロペンタジエン、5-フェニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (すなわち、5-フェニル-2-ノルボルネン)、5-メチル-5-フェニル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘ
- 5 プト-2-エン、5-ベンジル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-トリル-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(エチルフェニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(イソプロピルフェニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘ
- 10 プト-2-エン、8-フェニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-メチル-8-フェニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-ベンジル-テ
- トラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-トリル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-(エチルフェニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,}
- 15 ¹⁰] - 3-ドデセン、8-(イソプロピルフェニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8, 9-ジフェニル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-(ビフェニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-(β-ナフチル)-テトラシクロ [4. 4.
- 20 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-(α-ナフチル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-(アントラセニル)-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、11-フェニル-ヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] - 4-ヘプタデセン、6-(α-ナフチル)-ビシ
- 25 クロ [2. 2. 1] - ヘプト-2-エン、5-(アントラセニル)-ビシクロ [2. 2. 1] - ヘプト-2-エン、5-(ビフェニル)

ービスクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5-(β -ナフチル)-ビスクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、5, 6-ジフェニル-ビスクロ [2. 2. 1] -ヘプト-2-エン、9-(2-ノルボルネン-5-イル)-カルバゾール、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 8a, 9a-オクタヒドロフルオレン類；
 5 1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン、1, 4-メタノ-8-メチル-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン、1, 4-メタノ-8-クロロ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン、1, 4-メタノ-8-ブromo-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン等の1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン類；1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロジベンゾフラン類；1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロカルバゾール、1, 4-メタノ-9-フェニル-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロカルバゾール等の
 10 1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロカルバゾール類；1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセンなどの1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセン類；7, 10-メタノ-6b, 7, 10, 10a-テトラヒドロフルオランセン類；シクロペンタ
 15 ジエン-アセナフチレン付加物にシクロペンタジエンをさらに付加した化合物、11, 12-ベンゾ-ペンタシクロ [6. 5. 1. 1³. 6. 0^{2,7}. 0^{9,13}] -4-ペンタデセン、11, 12-ベンゾ-ペンタシクロ [6. 6. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,14}] -4-ヘキサデセン、14, 15-ベンゾ-ヘプタシクロ [8. 7. 0. 1^{2,9}. 1^{4,7}. 1^{11,17}. 0^{3,8}. 0^{12,16}] -5-エイコセン、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物などが挙げられる。
 20

これらのノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

(ビニル化合物)

共重合可能なビニル化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2~20のエチレンまたは α -オレフィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデンなどのシクロオレフィン；1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエンなどの非共役ジエン；などが挙げられる。これらのビニル系化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

(触媒及び重合方法)

触媒及び重合方法については、公知の方法に従って行うことができ、例えば、J. Organomet. Chem., 358, 567-588 (1988)、特開平3-205408号公報、特開平4-63807号公報、特開平5-262821号公報、WO 95/14048号公報に開示されている方法などを用いることができる。

ノルボルネン系モノマーの付加重合の触媒としては、周期律表第 V I I I 族に属する遷移金属が主成分となるものが用いられる。周期律表第 V I I I 族に属する遷移金属としては、例えば、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金等を挙げることができる。これらの中でも、コバルト、ニッケル、パラジウムなどが好ましい。以下に、かかる遷移金属を主成分とする触媒の具体例を示す。

鉄化合物としては、塩化鉄 (I I)、塩化鉄 (I I I)、酢酸鉄 (I I)、鉄 (I I) アセチルアセトナート、フェロセンなどが挙げられる。コバルト化合物としては、酢酸コバルト (I I)、コバルト (I I) アセチルアセトナート、コバルト (I I) テトラフルオロボレート、塩化コバルト、コバルト (I I) ベンゾエートなどが挙げられる。ニッケル化合物としては、酢酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトネート、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、ニッケルエチルヘキサノエート、ニッケロセン、 $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (ただし、Ph はフェニル基である)、ビスアリルニッケル、酸化ニッケルなどが挙げられる。パラジウム化合物としては、塩化パラジウム、臭化パラジウム、酸化パラジウム、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ 、 $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ 、 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ 、 $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ 、パラジウムアセチルアセトナート、酢酸パラジウムなどが挙げられる。これらの中でも、塩化パラジウム、ニッケルアセチルアセトナート、 $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ 、 $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ などが特に好ましい。

これらの触媒は、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ用いられる。触媒の使用量は、重合条件等により適宜選択され

ればよいが、全ノルボルネン系モノマー量に対するモル比で、通常
1/1, 000, 000~1/10、好ましくは、1/100, 000
~1/100である。

本発明においては、必要に応じて、助触媒を用いてもよい。助触
5 媒としては、例えば、アルミノキサンが好適に用いられる。アルミ
ノキサンとしては、メチルアルミノキサンが好適に用いられる。助
触媒は、単独でも、2種以上を組み合わせてもよく、また、その使
用量は、助触媒の種類等により適宜選択される。助触媒としてアル
ミノキサンを使用する場合、その使用量は、アルミノキサン中のア
10 ルミニウムと触媒中の遷移金属の比、すなわち、アルミニウム/遷
移金属の比（モル比）で、通常1~100, 000、好ましくは5
~10, 000の範囲である。

重合反応は、溶媒を用いずに塊状重合で行ってもよいし、また、
有機溶媒等の溶媒中に行ってもよい。溶剤としては、重合反応に不
15 活性なものであれば格別な制限はないが、例えば、ベンゼン、トル
エン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；n-ペンタン、ヘキサン、
ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類；シクロヘキサンなどの脂環族炭
化水素；スチレンジクロリド、ジクロルエタン、ジクロルエチレン、
テトラクロルエタン、クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリク
20 ロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類；ニトロメタン、ニトロ
ベンゼン、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどの含窒素炭化水素
類；などが挙げられる。

重合温度は、通常、-50℃~250℃、好ましくは-30℃~
200℃、より好ましくは-20℃~150℃の範囲であり、重合
25 圧力は、通常、0~50 kg/cm²、好ましくは0~20 kg/cm²
の範囲である。重合時間は、重合条件により適宜選択されるが、通

常、30分～20時間、好ましくは1～10時間の範囲である。

ノルボルネン系モノマーとビニル系化合物との付加共重合体は、例えば、モノマー成分を、溶媒中または無溶媒で、バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒系の存在下で、通常、
5 $-50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の重合温度、 $0 \sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の重合圧力で共重合させる方法により好適に得ることができる。

使用されるノルボルネン系付加重合体の分子量は、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により測定したポリスチレン換算の数平均分子量（ M_n ）、あるいは
10 ノルボルネン系重合体がトルエンに溶解しない場合は、シクロヘキサンを溶媒とするGPCにより測定したポリイソブレン換算の数平均分子量（ M_n ）で、 $500 \sim 500,000$ 、好ましくは1,000～200,000、より好ましくは5,000～100,000である。

15 ノルボルネン系付加重合体の数平均分子量（ M_n ）が過度に小さいと機械的強度に劣り、過度に大きいと、不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物からなる群より選ばれる不飽和化合物のグラフト変性率が十分に上がらず、加工性も低下する。

ノルボルネン系付加重合体の分子量分布は、格別な限定はないが、
20 トルエンを溶媒とするGPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ）が、通常4.0以下、好ましくは3.0以下、より好ましくは2.5以下であるときに、機械的強度が高度に高められ、好適である。

ノルボルネン系付加重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、使用目的に応じて適宜選択すればよいが、示差走査熱量計（DSC）による測定にて、通常50～400℃程度である。ノルボルネン系付加
25

重合体のガラス転移温度が高いと、ガラス転移温度が高い変性熱可塑性ノルボルネン系重合体を得ることができ、該変性ポリマーは、特に電子部品などの実装温度や信頼性試験温度などの高温領域での機械的強度の低下が小さく、粘度特性にも優れるために好ましい。

- 5 ただし、ガラス転移温度が比較的低い場合であっても、変性ポリマーを架橋剤と組み合わせて使用し、架橋ポリマーとすることにより、耐熱性を十分に高めることができる。

（グラフト変性）

- 10 本発明の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体は、上記のノボルネン系付加重合体を、有機過酸化物の存在下に、不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の不飽和化合物を反応させることにより得ることができる。

- 15 不飽和エポキシ化合物としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、p-スチリルカルボン酸グリシジル等の不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類；エンドーシスービシクロ〔2，2，1〕ヘプト-5-エン-2，3-ジカルボン酸、
20 エンドーシスービシクロ〔2，2，1〕ヘプト-5-エン-2-メチル-2，3-ジカルボン酸等の不飽和ポリカルボン酸のモノグリシジルエステルあるいはポリグリシジルエステル類；アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、o-アリルフェノールのグリシジルエーテル、m-アリルフェノールのグリシ
25 ジルエーテル、p-アリルフェノールのグリシジルエーテル等の不飽和グリシジルエーテル類；2-（o-ビニルフェニル）エチレンオキシド、2-（p-ビニルフェニル）エチレンオキシド、2-（o-アリルフェニル）エチレンオキシド、2-（p-アリルフェニル）
エチレンオキシド、2-（o-ビニルフェニル）プロピレンオキシ

ド、2-(p-ビニルフェニル)プロピレンオキシド、2-(o-
アリルフェニル)プロピレンオキシド、2-(p-アリルフェニル)
プロピレンオキシド、p-グリシジルスチレン、3,4-エポキシ
-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,
5 4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1
-ペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキ
センモノオキシド、アリル-2,3-エポキシシクロペンチルエー
テル等が挙げられる。これらの中でも、アリルグリシジルエステル
類、アリルグリシジルエーテル類、及び5,6-エポキシ-1-ヘ
10 キセンなどのエポキシ基含有 α -オレフィン類が好ましい。

これらの不飽和エポキシ化合物は、それぞれ単独で、あるいは2
種以上を組み合わせる用いることができる。

不飽和カルボン酸化合物としては、不飽和カルボン酸またはその
誘導体を使用することができる。このような不飽和カルボン酸の例
15 としては、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフ
タル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、
ナジック酸（エンドシス-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エ
ン-2,3-ジカルボン酸）を挙げることができる。さらに、上記
の不飽和カルボン酸の誘導体としては、不飽和カルボン酸無水物、
20 不飽和カルボン酸ハライド、不飽和カルボン酸アミド、不飽和カル
ボン酸イミド及び不飽和カルボン酸のエステル化合物などを挙げる
ことができる。このような誘導体の具体的な例としては、塩化マレ
ニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン
酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、グリシジルマレエートなどを
25 挙げることができる。これらの中でも、不飽和ジカルボン酸または
その酸無水物が好ましく、さらに、マレイン酸、ナジック酸または

これらの酸無水物が特に好ましい。

これらのグラフトモノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

本発明の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体は、上記のようなグラフトモノマーとノルボルネン系付加重合体とを、従来公知の種々の方法を採用してグラフト変性することにより製造することができる。例えば、(1) ノルボルネン系付加重合体を熔融させ、グラフトモノマーを添加してグラフト重合させる方法、あるいは(2) ノルボルネン系付加重合体を溶媒に溶解させてからグラフトモノマーを添加してグラフト共重合させる方法などがある。さらに、変性熱可塑性ノルボルネン系重合体を製造する方法としては、未変性ノルボルネン系付加重合体を所望のグラフト変性率になるようにグラフトモノマーを配合して変性する方法、予め高グラフト変性率のグラフト変性熱可塑性ノルボルネン系重合体を調製し、この高変性率の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体を未変性ノルボルネン系付加重合体で希釈して所望の変性率のグラフト変性熱可塑性ノルボルネン系重合体を製造する方法などがある。本発明においては、いずれの製造方法をも採用することができる。

グラフトモノマーを効率よくグラフト共重合させるためには、通常ラジカル開始剤の存在下に反応を実施することが好ましい。

ラジカル開始剤としては、例えば、有機パーオキシド、有機パーエステルなどが好ましく使用される。このような有機過酸化物の具体的な例としては、ベンゾイルパーオキシド、ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(パーオキシドベンゾエート)ヘキシン-3、1, 4-ビス(tert-ブチルパーオキシイ

ソプロピル) ベンゼン、ラウロイルパーオキシド、*tert*-ブチルパーアセテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシ) ヘキシノ-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシ) ヘキサン、*tert*-ブチルパーベンゾエート、*tert*-ブチルパーフェニルアセテート、*tert*-ブチルパーイソブチレート、*tert*-ブチルパー-*sec*-オクトエート、*tert*-ブチルパーピパレート、クミルパーピパレート、及び*tert*-ブチルパージェチルアセテートを挙げるることができる。さらに、本発明においては、有機過酸化物としてアゾ化合物を使用することもできる。アゾ化合物の具体的な例としては、アゾビスイソブチロニトリル及びジメチルアゾイソブチレートを挙げるることができる。

これらの中でも、有機過酸化物として、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシド) ヘキシノ-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシ) ヘキサン、1, 4-ビス(*tert*-ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン等のジアルキルパーオキシドが好ましく用いられる。

これらの有機過酸化物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。有機過酸化物の使用割合は、未変性ノルボルネン系付加重合体100重量部に対して、通常0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部、より好ましくは0.1~2.5重量部の範囲である。

グラフト変性反応は、特に限定はなく、常法に従って行うことができる。反応温度が、通常0~400℃、好ましくは60~350

℃で、反応時間が、通常1分～24時間、好ましくは30分～10時間の範囲である。反応終了後は、メタノール等の貧溶媒を多量に反応系に添加してポリマーを析出させ、濾別洗浄後、減圧乾燥等により得ることができる。

5 (3) 変性熱可塑性ノルボルネン系重合体

本発明の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体の不飽和エポキシ化合物によるグラフト変性率（エポキシ基含有率）は、重合体中の総モノマー単位数を基準として、3～50モル%、好ましくは5～40モル%、より好ましくは10～35モル%の範囲である。エポキシ基含有率が過度に小さいと、金属やシリコンウエハ等の他材との密着性が低下し、逆に、過度に大きいと誘電率等の電気特性や耐湿性などが低下し、いずれも好ましくない。

本発明の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体の不飽和カルボン酸化合物によるグラフト変性率（カルボキシル基含有率）は、重合体中の総モノマー単位数を基準として、7～50モル%、好ましくは8～40モル%、より好ましくは10～35モル%の範囲である。カルボキシル基（酸無水物基を含む）含有率が過度に小さいと、金属やシリコンウエハ等の他材との密着性が低下し、逆に、過度に大きいと誘電率等の電気特性や耐湿性などが低下し、いずれも好ましくない。

グラフト変性率は、下式（1）で表される。

$$\text{グラフト変性率（モル\%）} = (X / Y) \times 100 \quad (1)$$

X：グラフトした不飽和化合物による重合体中の変性基の全モル数

Y：重合体の総モノマー単位数（＝ポリマーの重量平均分子量／モノマーの平均分子量）

Xは、グラフトモノマーによる変性残基全モル数ということがで

き、 $^1\text{H-NMR}$ により測定することができる。Yは、重合体の重量平均分子量 (M_w) / モノマーの分子量に等しい。共重合の場合には、モノマーの分子量は、モノマーの平均分子量とする。

5 本発明の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体の分子量は、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) により測定したポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n)、あるいはエポキシ基含有ノルボルネン系重合体がトルエンに溶解しない場合には、シクロヘキサンを溶媒とするGPCにより測定したポリイソブレン換算の数平均分子量 (M_n) で、500～500,000、
10 好ましくは1,000～200,000、より好ましくは5,000～100,000の範囲である。変性ポリマーの数平均分子量 (M_n) が、過度に小さいと耐熱性や耐湿性が低下し、逆に、過度に大きいとピア径を製造する場合のアルカリ溶解性などが低下し、いずれも好ましくない。

15 変性熱可塑性ノルボルネン系重合体の分子量分布は、格別な限定はないが、トルエンを溶媒とするGPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が、通常、4.0以下、好ましくは3.0以下、より好ましくは2.5以下であるときに、機械的強度が高度に高められ、好適である。

20 本発明のエポキシ基含有ノルボルネン系重合体のガラス転移温度 (T_g) は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常50～400℃である。ノルボルネン系モノマーのみの付加重合体を用いて得られる変性ポリマーのガラス転移温度は、好ましくは200～350℃、より好ましくは230～320℃である。ノルボルネン系モノマーとビニル化合物との付加共重合体を用いて得られる変性ポリマーのガラス転移温度は、好ましくは80～170℃、より

25

好ましくは 100～160℃である。

架橋性重合体組成物

本発明の架橋性重合体組成物は、上記変性熱可塑性ノルボルネン系重合体と架橋剤とを必須成分として含有する。

5 本発明の架橋性重合体組成物の架橋方法には、特に制限はなく、例えば、熱、光、及び放射線などを用いて行うことができ、架橋剤の種類は、それらの手段により適宜選択される。本発明のエポキシ基含有ノルボルネン系重合体を使用すると、種々の架橋剤に対しする分散性が良好である。

10 本発明の架橋性重合体組成物には、架橋剤以外に、所望により、架橋助剤、難燃剤、その他の配合剤、溶媒などを配合することができる。

(1) 架橋剤

15 本発明の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体を架橋するには、例えば、放射線を照射して架橋する方法などがあるが、通常は、架橋剤を配合して架橋させる方法が採用される。架橋剤としては、特に限定されないが、①有機過酸化物、②熱により効果を発揮する架橋剤、③光によって効果を発揮する架橋剤などが用いられる。

①有機過酸化物

20 有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類；
1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタンなどのパーオキシケタール類；t-ブチルヒドロパーオキシド、2,
25 5-ジメチルヘキサノール-2, 5-ジヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類；ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル

5 - 2, 5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ヘキシ - 3, α , α' -
 ビス (t - ブチルパーオキシ - m - イソプロピル) ベンゼンなどの
 ジアルキルパーオキシド類 ; オクタノイルパーオキシド、イソブチ
 リルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類 ; パーオキシジカー
10 ボネートなどのパーオキシエステル類 ; が挙げられる。これらの中
 でも、架橋後の樹脂の性能から、ジアルキルパーオキシドが好まし
 く、アルキル基の種類は、成形温度によって変えるのがよい。

 有機過酸化物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ
 て用いることができる。有機過酸化物の配合量は、変性熱可塑性
10 ノルボルネン系重合体 100 重量部に対して、通常 0.001 ~ 30
 重量部、好ましくは 0.01 ~ 25 重量部、より好ましくは 1 ~ 20
 重量部の範囲である。有機過酸化物の配合量がこの範囲にあるとき
 に、架橋性及び架橋物の電気特性、耐薬品性、耐水性などの特性が
 高度にバランスされ好適である。

15 ②熱により効果を発揮する架橋剤

 熱により効果を発揮する架橋剤は、加熱によって架橋反応させう
 るものであれば特に限定されないが、ジアミン、トリアミンまたは
 それ以上の脂肪族ポリアミン、脂環族ポリアミン、芳香族ポリアミ
 ンビスアジド、酸無水物、ジカルボン酸、多価フェノール、ポリア
20 ミドなどが挙げられる。具体的な例としては、例えば、ヘキサメチ
 レンジアミン、トリエチレンテトラミン、ジエチレントリアミン、
 テトラエチレンペンタミン、などの脂肪族ポリアミン ; ジアミノシ
 クロヘキサン、3 (4), 8 (9) - ビス (アミノメチル) トリシ
 クロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン ; 1, 3 - (ジアミノメチル) シ
25 クロヘキサン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン N - アミノ
 エチルピペラジン、ビス (4 - アミノ - 3 - メチルシクロヘキシル)

メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタンなどの脂環族ポリアミン；4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、メタフェニレンジアミン等の芳香族ポリアミン類；4, 4'-ビスアジドベンザル(4-メチル)シクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドカルコン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチル-シクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドジフェニルスルホン、4, 4'-ジアジドジフェニルメタン、2, 2'-ジアジドスチルベンなどのビスアジド；無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ナジック酸無水物、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、無水マレイン酸変性ポリプロピレン等の酸無水物類；フマル酸、フタル酸、マレイン酸、トリメリット酸、ハイミック酸等のジカルボン酸類；フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等の多価フェノール類；トリシクロデカンジオール、ジフェニルシランジオール、エチレングリコール及びその誘導体、ジエチレングリコール及びその誘導体、トリエチレングリコール及びその誘導体などの多価アルコール類；ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、ナイロン-11、ナイロン-612、ナイロン-12、ナイロン-46、メトキシメチル化ポリアミド、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミドなどのポリアミド類；などが挙げられる。

これらは、1種でも2種以上の混合物として使用してもよい。こ

れらの中でも、架橋物の耐熱性、機械強度、密着性、誘電特性（低誘電率、低誘電正接）に優れるなどの理由により、芳香族ポリアミン類、酸無水物類、多価フェノール類、多価アルコール類が好ましく、中でも4,4-ジアミノジフェニルメタン（芳香族ポリアミン類）、多価フェノール類などが特に好ましい。

前記架橋剤の配合量は、特に制限はないものの、架橋反応を効率良く行い、かつ、得られる架橋物の物性改善を計ること及び経済性の面などから、変性熱可塑性ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常0.001～30重量部、好ましくは0.01～25重量部、より好ましくは1～20重量部の範囲である。架橋剤の量が少なすぎると架橋が起こりにくく、十分な耐熱性、耐溶剤を得ることができず、多すぎると架橋した樹脂の吸水性、誘電特性などの特性が低下するため好ましくない。よって、配合量が上記範囲にある時に、これらの特性が高度にバランスされて好適である。

また、必要に応じて架橋促進剤（硬化促進剤）を配合して、架橋反応の効率を高めることも可能である。

硬化促進剤としては、ピリジン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、イミダゾール類等のアミン類などが挙げられ、架橋速度の調整を行ったり、架橋反応の効率をさらに良くする目的で添加される。硬化促進剤の配合量は、特に制限はないものの、熱可塑性ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常、0.1～30重量部、好ましくは1～20重量部の範囲で使用される。効果促進剤の配合量がこの範囲にあるときに、架橋密度と、誘電特性、吸水率などが高度にバランスされて好適である。なかでもイミダゾール類が誘電特性に優れて好適である。

③光によって効果を発揮する架橋剤

光により効果を発揮する架橋剤（硬化剤）は、g線、h線、i線等の紫外線、遠紫外線、x線、電子線等の活性光線の照射により、変性熱可塑性ノルボルネン系重合体と反応し、架橋化合物を生成する光反応性物質であれば特に限定されるものではないが、例えば、
5 芳香族ビスアジド化合物、光アミン発生剤、光酸発生剤などが挙げられる。

芳香族ビスアジド化合物の具体例としては、4, 4'-ジアジドカルコン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4'-アジドベンザル)4-メチルシクロヘキサノン、
10 4, 4'-ジアジドジフェニルスルフォン、4, 4'-ジアジドベンゾフェノン、4, 4'-ジアジドジフェニル、2, 7-ジアジドフルオレン、4, 4'-ジアジドフェニルメタン等が代表例として挙げられる。これらは、1種類でも2種類以上組み合わせても使用できる。

15 光アミン発生剤の具体例としては、芳香族アミンあるいは脂肪族アミンのo-ニトロベンジロキシカルボニルカーバメート、2, 6-ジニトロベンジロキシカルボニルカーバメートあるいは α , α -ジメチル-3, 5-ジメトキシベンジロキシカルボニルカーバメート体等が挙げられる。より具体的には、アニリン、シクロヘキシル
20 アミン、ピペリジン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラアミン、1, 3-(ジアミノメチル)シクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、フェニレンジアミンなどのo-ニトロベンジロキシカルボニルカーバメート体が挙げられる。これらは、1種類でも2種類以上
25 組み合わせても使用できる。

光酸発生剤とは、活性光線の照射によって、ブレンステッド酸あ

るいはルイス酸を生成する物質であって、例えば、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、キノンジアジド化合物、 α , α -ビス(スルホニル)ジアゾメタン系化合物、 α -カルボニル- α -スルホニル-ジアゾメタン系化合物、スルホン化合物、有機酸エステル化合物、
5 有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物等が挙げられる。これらの活性光線の照射により解裂して酸を生成可能な化合物は、単独でも2種類以上混合して用いても良い。

その他の光架橋剤としては、例えば、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル系
10 化合物；ベンゾフェノン、メチルオルソベンゾイルベンゾエート、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；ジベンジル、ベンジルメチルケタール等のベンジル系化合物；2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロ
15 ピオフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、4'-フェノキシ-2, 2-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン系化合物；2-クロロチオキサント
ン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン系化合物；2-エチルアントラキノン、2-ク
20 ロロアントラキノン、ナフトキノン等のアントラキノン系化合物；2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-ドデシル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン等のプロピオフェ
ン系化合物；オクテン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、オクテン酸マンガン、ナフテン酸マンガン等の有機酸金属塩；等を挙げること
25 とができる。

これらの光反応性化合物の配合量は、特に制限はないが、変性熱

可塑性ノルボルネン系重合体との反応を効率良く行い、かつ、得られる架橋樹脂の物性を損なわないこと及び経済性などの面から、該重合体 100 重量部に対して、通常 0.001～30 重量部、好ましくは 0.01～25 重量部、より好ましくは 1～20 重量部の範囲である。光反応性物質の添加量が少なすぎると架橋が起こりにくく、十分な耐熱性、耐溶剤性を得ることができず、多すぎると架橋した樹脂の吸水性、誘電特性などの特性が低下するため好ましくない。よって配合量が上記範囲にある時に、これらの特性が高度にバランスされて好適である。

10 (2) 架橋助剤

本発明においては、架橋性及び配合剤の分散性をさらに高めるために、架橋助剤を使用することができる。

架橋助剤としては、特に限定されるものではないが、特開昭 62-34924 号公報等に記載されている公知のものでよく、例えば、
15 キノンジオキシム、ベンゾキノンジオキシム、p-ニトロソフェノール等のオキシム・ニトロソ系架橋助剤；N，N-メフェニレンビスマレイミド等のマレイミド系架橋助剤；ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等のアリル系架橋助剤；エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロール
20 プロパントリメタクリレート等のメタクリレート系架橋助剤；ビニルトルエン、エチルビニルベンゼン、ジビニルベンゼンなどのビニル系架橋助剤；等が例示される。これらの中でも、アリル系架橋助剤及びメタクリレート系架橋助剤が、均一に分散させやすく、好ましい。

25 架橋助剤の添加量は、架橋剤の種類により適宜選択されるが、架橋剤 1 重量部に対して、通常、0.1～10 重量部、好ましくは 0.

2～5重量部である。架橋助剤の添加量は、少なすぎると架橋が起こりにくく、逆に、添加量が多すぎると、架橋した樹脂の電気特性、耐湿性等が低下するおそれが生じる。

(3) 難燃剤

- 5 難燃剤は、必須成分ではないが、変性熱可塑性ノルボルネン系重合体組成物を電子部品用に使用するには、添加するのが好ましい。難燃剤としては、特に制約はないが、架橋剤（硬化剤）によって分解、変性、変質しないものが好ましい。

- 10 ハロゲン系難燃剤としては、塩素系及び臭素系の種々の難燃剤が使用可能であるが、難燃化効果、成形時の耐熱性、樹脂への分散性、樹脂の物性への影響等の面から、ヘキサブロモベンゼン、ペンタブロモエチルベンゼン、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモジフェニル、ヘキサブロモジフェニルオキサイド、オクタブロモジフェニルオキサイド、デカブロモジフェニルオキサイド、ペンタブロモシクロヘキサン、テトラブロモビスフェノールA、及びその誘導体〔例
- 15 えば、テトラブロモビスフェノールAービス（ヒドロキシエチルエーテル）、テトラブロモビスフェノールAービス（2，3－ジブロモプロピルエーテル）、テトラブロモビスフェノールAービス（ブロモエチルエーテル）、テトラブロモビスフェノールAービス（アリルエーテル）等〕、テトラブロモビスフェノールS、及びその誘導体〔例
- 20 えば、テトラブロモビスフェノールSービス（ヒドロキシエチルエーテル）、テトラブロモビスフェノールSービス（2，3－ジブロモプロピルエーテル）等〕、テトラブロモ無水フタル酸、及びその誘導体〔例
- 25 えば、テトラブロモフタルイミド、エチレンビステトラブロモフタルイミド等〕、エチレンビス（5，6－ジブロモノルボルネン－2，3－ジカルボキシイミド）、トリス－（2，3

ージブロモプロピル-1)-イソシアヌレート、ヘキサクロロシクロペンタジエンのディールス・アルダー反応の付加物、トリブロモフェニルグリシジルエーテル、トリブロモフェニルアクリレート、エチレンビストリブロモフェニルエーテル、エチレンビスペンタ
5 ブロモフェニルエーテル、テトラデカブロモジフェノキシベンゼン、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンオキサイド、臭素化エポキシ樹脂、臭素化ポリカーボネート、ポリペンタブロモベンジルアクリレート、オクタブロモナフタレン、ヘキサブロモシクロドデカン、ビス(トリブロモフェニル)フマルアミド、N-メチルヘキ
10 サブロモジフェニルアミン等を使用するのが好ましい。

これらの難燃剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ
15 せて用いることができる。難燃剤の添加量は、変性熱可塑性ノルボルネン系重合体100重量部に対して、通常3~150重量部、好ましくは10~140重量部、特に好ましくは15~120重量部である。

難燃剤の難燃化効果をより有効に発揮させるための難燃助剤として、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸
20 ナトリウム、三塩化アンチモン等のアンチモン系難燃助剤を用いることができる。これらの難燃助剤は、難燃剤100重量部に対して、通常1~30重量部、好ましくは2~20重量部の割合で使用する。

(4) その他のポリマー成分

本発明においては、架橋性重合体組成物に、必要に応じて、ゴム
質重合体やその他の熱可塑性樹脂を配合することができる。

ゴム質重合体は、ガラス転移温度が40℃以下の重合体であって、
25 通常のゴム状重合体、及び熱可塑性エラストマーが含まれる。ゴム質重合体のムーニー粘度(M_L1+4, 100℃)は、使用目的に応じ

て適宜選択され、通常 5 ～ 200 である。

ゴム状重合体としては、例えばエチレン- α -オレフィン系ゴム
質重合体；エチレン- α -オレフィン-ポリエン共重合体ゴム；エ
チレン-メチルメタクリレート、エチレン-ブチルアクリレートな
5 どのエチレンと不飽和カルボン酸エステルとの共重合体；エチレン
-酢酸ビニルなどのエチレンと脂肪酸ビニルとの共重合体；アクリ
ル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸
2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリルなどのアクリル酸アルキ
ルエステルの重合体；ポリブタジエン、ポリソブレン、スチレン-
10 ブタジエンまたはスチレン-イソプレンのランダム共重合体、アク
リロニトリル-ブタジエン共重合体、ブタジエン-イソブレン共重
合体、ブタジエン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体、
ブタジエン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル-アクリロニト
リル共重合体、ブタジエン-（メタ）アクリル酸アルキルエステル
15 -アクリロニトリル-スチレン共重合体などのジエン系ゴム；ブチ
レン-イソブレン共重合体などが挙げられる。

熱可塑性エラストマーとしては、例えばスチレン-ブタジエンブ
ロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、
スチレン-イソプレンブロック共重合体、水素化スチレン-イソブ
20 レンブロック共重合体などの芳香族ビニル-共役ジエン系ブロック
共重合体、低結晶性ポリブタジエン樹脂、エチレン-プロピレンエ
ラストマー、スチレングラフトエチレン-プロピレンエラストマー、
熱可塑性ポリエステルエラストマー、エチレン系アイオノマー樹脂
などを挙げることができる。これらの熱可塑性エラストマーのうち、
25 好ましくは、水素化スチレン-ブタジエンブロック共重合体、水素
化スチレン-イソプレンブロック共重合体などであり、具体的には、

特開平 2 - 1 3 3 4 0 6 号公報、特開平 2 - 3 0 5 8 1 4 号公報、
特開平 3 - 7 2 5 1 2 号公報、特開平 3 - 7 4 4 0 9 号公報などに
記載されているものを挙げることができる。

その他の熱可塑性樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、
5 高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超低密度ポリエ
チレン、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸
ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリ
フェニレンエーテル、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネ
ート、セルローストリアセテートなどが挙げられる。

10 これらのゴム状重合体やその他の熱可塑性樹脂は、それぞれ単独
で、あるいは 2 種以上を組み合わせて用いることができ、その配合
量は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択される。

(5) その他の配合剤

本発明の架橋性重合体組成物には、必要に応じて、耐熱安定剤、
15 耐候安定剤、レベリング剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロ
ッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワック
ス、有機または無機の充填剤などのその他の配合剤を適量添加する
ことができる。

具体的には、例えば、テトラキス [メチレン-3 (3, 5-ジ-
20 t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、
 β -(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピ
オン酸アルキルエステル、2, 2'-オキサミドビス [エチル-3
(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネ
ート] などのフェノール系酸化防止剤；トリスノニルフェニルホスフ
25 ァイト、トリス (2, 4-ジ-t-ブチルフェニル) ホスファイト、
トリス (2, 4-ジ-t-ブチルフェニル) ホスファイト等のリン

系安定剤；ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム等の脂肪酸金属塩；グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等の多価アルコール脂肪酸エステル；合成ハイドロタルサイト；アミン系の帯電防止剤；フッ素系ノニオン界面活性剤、特殊アクリル樹脂系レベリング剤、シリコン系レベリング剤など塗料用レベリング剤；シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤等のカップリング剤；可塑剤；顔料や染料などの着色剤；などを挙げる
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995

有機または無機の充填剤としては、例えば、シリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維などを例示できる。

(6) 溶媒

本発明では、変性熱可塑性ノルボルネン系重合体を溶媒に溶解させて、プリプレグ用の含浸用溶液を調製したり、溶液流延法によりシート（フィルム）を製造したり、塗布法により皮膜を形成したり
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
75
80
85
90
95
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995

溶媒を用いて変性熱可塑性ノルボルネン系重合体を溶解させる場合には、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素； n -ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；などを挙げることができる。

溶媒は、変性熱可塑性ノルボルネン系重合体、及び必要に応じて配合する各成分を均一に溶解ないしは分散するに足りる量比で用いる。通常、固形分濃度が1～80重量%、好ましくは5～60重量%、より好ましくは10～50重量%になるように調整される。

絶縁材料

本発明のエポキシ基含有ノルボルネン系重合体及び架橋性重合体組成物は、絶縁材料として特に有用であり、無架橋型の成形体や光架橋型の成形体などとして使用することができる。

15 [熱架橋型成形体]

本発明の架橋性重合体組成物は、各種成形体として用いることができる。架橋性重合体組成物を成形する方法は、成形途中での架橋により成形性の悪化が起こらないように、溶媒に溶解して成形するか、架橋しない温度、または架橋速度が十分に遅い速度で熔融して成形する。具体的には、溶媒に溶解した架橋性重合体組成物を流延して溶媒を除去して、シート状（シートまたはフィルム）に成形するか、基材に含浸させて成形する。

(1) プリプレグ

本発明の架橋性重合体組成物の成形体の具体例の一つとして、プリプレグを挙げることができる。プリプレグは、トルエン、シクロヘキサン、キシレン等の溶媒中に、架橋性重合体組成物及び各種配

合剤を均一に溶解ないしは分散させ、次いで、補強基材を含浸させた後、乾燥させて溶媒を除去することにより製造される。プリプレグは、50～500 μ m程度の厚さにすることが好ましい。

溶媒としては、前記の如きものを使用することができる。溶媒の使用量は、固形分濃度が、通常1～80重量%、好ましくは5～60重量%、より好ましくは10～50重量%になるように調整される。

補強基材としては、例えば、紙基材（リントー紙、クラフト紙など）、ガラス基材（ガラスクロス、ガラスマット、ガラスペーパー、クォーツファイバーなど）及び合成樹脂繊維基材（ポリエステル繊維、アラミド繊維など）を用いることができる。これらの補強基材は、シランカップリング剤などの処理剤で表面処理されていてもよい。これらの補強基材は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

補強基材に対する変性熱可塑性ノルボルネン系重合体の量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、補強基材に対して、通常、1～90重量%、好ましくは10～60重量%の範囲である。

（2）シート

本発明の架橋性重合体組成物の成形体の具体例の一つとしては、シートを挙げることができる。シートを製造する方法は、特に限定されないが、一般には、キャスト法が用いられる。例えば、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の溶媒中に、本発明の架橋性樹脂組成物を固形分濃度5～50重量%程度になるように溶解、分散させ、平滑面を有する支持体上に流延または塗布し、乾燥等により溶剤を除去した後、支持体から剥離してシートを得る。乾燥により溶媒を除去する場合は、急速な乾燥により発泡することのない方法を選択することが好ましく、例えば、低温である程度溶媒を揮

発させた後、温度を上げて溶媒を十分に揮発させるようにすればよい。

平滑面を有する支持体としては、鏡面処理した金属板や樹脂製のキャリアフィルム等を用いることができる。樹脂製のキャリアフィルムを用いる場合、キャリアフィルムの素材の耐溶剤性、耐熱性に注意して、用いる溶媒や乾燥条件を決める。

キャスト法により得られるシートは、一般に、 $10\mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 程度の厚みを有する。これらのシートは、架橋することにより、層間絶縁膜、防湿層形質用フィルム等として用いることができる。また、次に記載する積層体の製造に用いることもできる。

(3) 積層体

本発明の架橋性重合組成物の成形体の具体例の一つとして、積層板などの積層体を挙げることができる。積層体の具体例としては、前述のプリプレグ及び／または未架橋のシートを積み重ね、加熱圧縮成形して架橋・熱融着させることにより、必要な厚さにしたものである。積層板を回路基板として用いる場合には、例えば、金属箔等からなる配線用導電層を積層したり、表面のエッチング処理等により回路を形成する。配線用導電層は、完成品である積層板の外部表面に積層するのみでなく、目的等によっては、積層板の内部に積層されていてもよい。エッチング処理等の二次加工時の反り防止のためには、上下対象に組み合わせて積層することが好ましい。例えば、重ねたプリプレグ及び／またはシートの表面を、用いたノルボルネン系樹脂に応じた熱融着温度以上、通常 $150 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 程度に加熱し、 $30 \sim 80\text{kgf}/\text{cm}^2$ 程度に加圧して、各層の間に架橋・熱融着させて積層板を得る。

これらの絶縁層または基材に金属を適用する他の方法は、蒸着、

電気メッキ、スパッター、イオンメッキ、噴霧及びレヤーリングである。一般に使用される金属は、銅、ニッケル、錫、銀、金、アルミニウム、白金、チタン、亜鉛及びクロムなどが挙げられる。配線基板においては、銅が最も頻繁に使用されている。

- 5 本発明の架橋性重合体組成物からの成形体は、単独で、または積層して、一定温度以上に加熱して架橋させ、架橋成形体とすることができる。

- 加熱により架橋させる場合（熱架橋剤使用）の温度は、主として有機過酸化物と架橋助剤の組み合わせによって決められるが、通常、
10 80～350℃、好ましくは120℃～300℃、より好ましくは150～250℃の温度に加熱することにより架橋する。また、架橋時間は、有機過酸化物の半減期の4倍程度にするのが好ましく、通常、5～120分、好ましくは10～90分、さらに好ましくは20～60分である。架橋成形体としては、例えば、積層板、回路
15 基板、多層配線積層体、防湿層成形用フィルム等が挙げられる。

〔光架橋型成形体〕

露光により架橋させる場合（光架橋剤を使用する場合）の条件を次に示す。

- 架橋成形体の好適な例として、以下に多層配線構造の積層体を説明する。この場合の架橋剤の種類は、格別限定はないが、より高密度化する場合には、光架橋剤の配合が好適である。

- 多層配線構造の積層体は、パターンの形成された配線層（下層）を有する基板上に本発明の架橋性重合体組成物を塗布、乾燥させ膜（絶縁層）形成後、所定のフォトリソマスクを介して露光し、現像液で
25 溶解除去することによりビアホールを形成してから、さらにその上に配線層（上層）を形成する。また、絶縁層と配線層の形成を繰り返す。

返し、さらに多層構造とすることができる。

(a) パターンの形成された配線層を有する基板としては、例えば、セラミックやシリコンウエハ基板の表面をスパッタクリーニングした後、基板の少なくとも一面にアルミニウムをスパッタ法で 4
5 μm 程度までし、さらにその上にクロムを 0.15 μm 程度の厚さに連続製膜して不動態膜を形成し、次に、クロムとアルミニウムを選択エッチングして第一の金属配線を形成したものが用いることができる。

(b) 次に、本発明の架橋性重合体組成物の溶液を、上記のパター
10 ン形成された配線層を有する基板上にスピコート法やキャスト
ング法にて塗布し、90～100℃程度で60秒～10分程度プリ
ベークを行い、3～20 μm の第一の絶縁層を形成する。

(c) 絶縁層のビアホール形成は、該架橋性重合体組成物が熱により架橋する架橋剤と用いる場合は、窒素雰囲気下、250℃以
15 上で3時間キュアーさせて完全硬化させた後、エキシマレーザーな
どで直径10～50 μm のビアホールを形成する。また、該架橋性
重合体組成物が光架橋剤を配合している場合は、フォトマスクを使用
して、波長365 nmの紫外線を1～50 mJ/cm^2 の条件で照射
した後、トルエン等の有機溶媒を用いて現像して、直径10～50
20 μm のビアホールを形成し、さらに、窒素雰囲気下で250℃以上
3時間加熱キュアーする。

(d) 上層の配線層の形成は、ビアホールの形成された絶縁層上
に前記(a)同様の方法で第二の金属層を形成し、20～50 μm
の導体幅及び導体間隙を有する第二の金属配線層を形成する。

25 以下(b)～(d)の操作を繰り返すことによって3～数層の層
間絶縁膜層を形成することが可能となる。これらの多層配線構造の

積層体は、マルチチップモジュール（MCM）やビルドアップ基板などとして有用である。

（４）架橋成形物

本発明の架橋成形物としては、積層板、回路基板、層間絶縁膜、
5 防湿層成形用フィルム等が例示される。本発明の架橋成形体は、通常、吸水率が 0.03% 以下、1 MHz での誘電率及び誘電正接がそれぞれ 2.0～4.0 と 0.005～0.0005 であり、従来の熱硬化性樹脂製成形体に比べて、耐湿性や電気特性などに優れている。本発明の架橋成形体の耐熱性は、従来の熱硬化性樹脂製成形品と同等であり、銅箔を積層した積層板に 260℃ のハンダを 30
10 秒間接触させても、あるいは 300℃ のハンダを 1 分間接触させても、銅箔などの金属層の剥離やフクレの発生等の異常は認められない。さらに、本発明の架橋成形体は、銅箔との剥離強度が、通常、 $1.4 \sim 2.7 \text{ kg/cm}^2$ 程度と優れており、従来の熱可塑性ノル
15 ボルネン系樹脂に比べてはるかに改善されている。これらのことから、本発明の架橋成形体である積層板は、回路基板として好ましいものである。

本発明の架橋性重合体組成物を熱可塑性樹脂として成形した成形物の場合には、コネクタ、リレー、コンデンサなどの電子部品；
20 トランジスタや IC、LSI など半導体素子の射出成形封止部品などの電子部品に、光学レンズ鏡筒、ポリゴンミラー、F θ ミラーなどの部品として有効である。

本発明の架橋性重合体組成物を有機溶媒に溶解させた状態で使用する場合は、半導体素子などのポッティング、中型用封止材料などの用途に有効である。
25

本発明の架橋性重合体組成物をトランスファー成形材料として使

用する場合は、半導体素子のパッケージ（封止）材料などとして有効である。

本発明の架橋性重合体組成物は、フィルムや膜の形態として使用することができる。フィルムとして使用する場合は、①架橋性重合体組成物を有機溶媒に溶解させた状態のものを、予めキャスト法などによりフィルムに形成して使用する場合、②溶液をコートした後に溶媒を除去してオーバーコート膜として使用する場合などがある。具体的には、例えば、積層板の絶縁シート、層間絶縁膜、半導体素子の液状封止材料、オーバーコート材料などとして有用である。

10

<実施例>

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。なお、物性の測定法は、次のとおりである。

（１）ガラス移転温度は、示差走査熱量法（DSC法）により測定した。

（２）分子量は、特に断りのない限り、トルエンを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算値として測定した。

（３）主鎖及び側鎖の水素添加率は、 ^1H -NMRにより測定した。

（４）不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物の変性残基全モル数は、 ^1H -NMRにより測定し、グラフト変性率を前記式に従って算出した。

（５）難燃性は、米国UL-94試験規格に従って測定した。

（６）誘電率及び誘電正接は、JIS K6911に従って、1MHzで測定した。

（７）銅箔引き剥し強度は、樹脂積層体から幅20mm、長さ100mm

の試験片を取り出し、銅箔面に幅 10 mm の平行な切り込みを入れた後、引張試験機にて、面に対して垂直な方向に 50 mm / 分の早さで連続的に銅箔を引き剥し、そのときの応力の最低値を示した。

(8) 密着性は、J I S K 5 4 0 0 に従って、ゴバン目剥離強度試験を行い評価した。

(9) 耐久性は、90℃、95% 相対湿度の条件で 1000 時間放置し、フクレ等の外観の異常及び銅の腐食や変色等を観察した。

(10) 耐熱性は、300℃のハンダを 1 分間接触させた後、外観を観察し、下記の基準で判断した。

10 良好：剥離やフクレがないもの、
不良：剥離またはフクレが見られるもの。

[実施例 1]

窒素で置換した 1 リットルの重合器に、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3 - ドデセン (以下、T C D と略す) のシクロヘキサン溶液、触媒として V O (O C₂H₅) C l₂ のシクロヘキサン溶液、及びエチルアルミニウムセスキクロライド [A l (C₂H₅) 1.5 C l_{1.5}] のシクロヘキサン溶液を重合器内での濃度がそれぞれ 60 g / l、0. 5 m m o l / l、4. 0 m m o l / l となるように供給し、これにエチレンを 15 リットル / H r、水素を 1. 5 リットル / H r、で供給し、系内を 10℃に制御した。一方、重合器上部から連続的にフラスコ内の重合液の全量が 1 リットルとなり、平均滞留時間が 0. 5 時間となるように抜き出した。

抜き出した重合液にイソプロピルアルコールを少量添加して重合を停止し、その後、水 1 リットルに対して濃塩酸 5 m l を添加した水溶液と重合液を 1 対 1 の割合でホモジナイザーを用いて強撹拌下で接触させ、触媒残渣を水相へ移行させた。上記混合液を静置し、

水相を除去後さらに蒸留水で2回水洗を行い、重合液を精製分離した。

この重合液を3リットルのアセトン中に注いで析出させ、ろ別して回収した。回収した樹脂を100℃、1 Torr以下で48時間乾燥させた。

得られたポリマー50重量部に対して、アリルグリシジルエーテル100重量部、ジクミルパーオキシド10重量部、tert-ブチルベンゼン120重量部を混合し、オートクレーブ中にて150℃、3時間反応を行った後、反応液を上記と同様にして凝固、乾燥し、エポキシ変性ポリマー(A)を得た。合成結果を表1に示した。

[実施例2]

水素供給速度を1.5リットル/Hrから2.5リットル/Hrにかえたこと以外は、実施例1と同様にしてエポキシ変性ポリマー(B)を得た。合成結果を表1に示した。

[実施例3]

アリルグリシジルエーテルを無水マレイン酸にかえたこと以外は、実施例1と同様にして無水マレイン酸変性ポリマー(C)を得た。合成結果を表1に示した。

[実施例4]

水素供給速度を1.5リットル/Hrから2.5リットル/Hrに、アリルグリシジルエーテルを無水マレイン酸に、それぞれかえたこと以外は、実施例1と同様にして無水マレイン酸変性ポリマー(D)を得た。合成結果を表1に示した。

[比較例1]

実施例1と同様にして未変性の水素添加物を合成し、ポリマー(E)とした。合成結果を表1に示した。

〔比較例 2〕

アリルグリシジルエーテル 100 重量部を 15 重量部に、ジクミルパーオキシド 10 重量部を 1.0 重量部に、それぞれかえたこと以外は、実施例 1 と同様にしてエポキシ変性ポリマー (F) を得た。

5 合成結果を表 1 に示した。

〔比較例 3〕

アリルグリシジルエーテル 100 重量部を無水マレイン酸 15 重量部に、ジクミルパーオキシド 10 重量部を 1.0 重量部に、それぞれかえたこと以外は、実施例 1 と同様にして無水マレイン酸変性
10 ポリマー (G) を得た。合成結果を表 1 に示した。

〔比較例 4〕

水素供給速度を 1.5 リットル/Hr から 0.5 リットル/Hr にかえたこと以外は、実施例 1 と同様にして、未変性のポリマー (H) を得た。合成結果を表 1 に示した。

15

20

25

表 1

	ポリマー組成 (モル%)	重合 方式	Tg (°C)	分子量		変性基	変性率 (%)	Tg (°C)	変性後分子量			コード No.
				$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$				$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	
実 施 例	1	TCD/1fVv(38/62)	135	1.52	3.56	1fVv	18	159	1.22	2.67		A
	2	TCD/1fVv(38/62)	127	0.77	1.46	1fVv	23	160	0.67	1.28		B
	3	TCD/1fVv(38/62)	135	1.52	3.56	vVv/酸	19	155	1.05	3.32		C
	4	TCD/1fVv(38/62)	127	0.77	1.46	vVv/酸	22	154	1.13	3.53		D
比 較 例	1	TCD/1fVv(38/62)	135	1.52	3.56	—	—	—	—	—		E
	2	TCD/1fVv(38/62)	135	1.52	3.56	1fVv	2	141	1.49	3.33		F
	3	TCD/1fVv(38/62)	135	1.52	3.56	vVv/酸	5	139	1.41	3.46		G
	4	TCD/1fVv(37/63)	140	4.71	8.33	—	—	—	—	—		H

[実施例 5 ～ 8]

実施例 1 ～ 4 で得た各々の変性ポリマーと、各種成分を表 2 に示した組成で配合し、各々固形分の濃度が 50 ～ 60 重量%になるように、トルエンに溶解してワニスとした。これらの溶液を 30 分間
5 静置した後の溶液の均一性を目視で評価し、以下の基準で評価した。

溶液の均一性

○：完全に均一である、

×：相分離している。

これらの溶液に、幅 10 cm、長さ 10 cm、厚さ約 0.5 mm
10 の E ガラスクロス を 10 秒間浸漬させた後にゆっくりと引き上げ、1 分間放置した。得られた樹脂含浸ガラスクロス の 固形分のみを再度トルエンに溶解し、大量の酢酸イソプロピルに注ぎ込み、変性重合体分を凝固、ろ別して回収した。一方、ろ別した液体を大量のメタノールに注ぎ込み、上記と同様にして難燃剤分を回収した。

15 これらを 70℃×1 Torr で 48 時間乾燥させ、各々の重量を測定した。このときの 2 成分の重量比と、ワニス状態での 2 成分の重量比の差異に基づいて、含浸の均一性を以下の基準で評価した。

含浸の均一性

◎：重量比の差が 2% 未満、

20 ○：重量比の差が 2% 以上 5% 未満、

△：重量比の差が 5% 以上 10% 未満、

×：重量比の差が 10% 以上。

さらに、前記各溶液に E ガラスクロス を浸漬して含浸を行い、その後エアーオープン中で乾燥させ、硬化性複合材料（プリプレグ）
25 を作製した。プリプレグ中の基材の重量は、プリプレグの重量に対して 40% とした。成形後の厚みが 0.8 mm になるように上記の

プリプレグを必要に応じて複数枚重ね合わせ、その両面に厚さ 35 μm の銅箔を置いて、熱プレス成形機により成形硬化させて樹脂積層体を得た。

このようにして得た樹脂積層体の諸物性を測定したところ、いずれの樹脂積層体も良好な誘電率、銅引き剥し強さを示し、難燃性が V-0 であった。

[比較例 5 ~ 8]

実施例 1 ~ 4 で得られた各変性ポリマーの代わりに比較例 1 ~ 4 で得られた各変性または未変性のポリマーを用いたこと以外は、実施例 5 ~ 8 と同様に行った。結果を表 2 に示した。

15

20

25

表 2

	ポリマー (部)	過酸 化物 (部)	架橋 助剤 (部)	難燃剤 (部)	硬化剤 (部)	固形分 濃度 (%)	均一性		誘電率 ϵ	銅箔引 剥強さ (kg/cm ²)
							溶液	含浸		
5	A (60)	a (1)	TAIC (5)	b (40)	イミダノール (1)	50	○	◎	3.00	1.8
6	B (60)	a (1)	TAIC (5)	b (40)	イミダノール (1)	60	○	◎	3.05	2.2
7	C (60)	a (1)	TAIC (5)	b (40)	イミダノール (1)	50	○	◎	3.15	2.2
8	D (60)	a (1)	TAIC (5)	b (40)	イミダノール (1)	60	○	◎	3.05	2.2
5	E (60)	a (1)	TAIC (5)	b (40)	イミダノール (1)	50	○	◎	2.90	0.6
6	F (60)	a (1)	TAIC (5)	b (40)	イミダノール (1)	60	○	◎	2.92	1.0
7	G (60)	a (1)	TAIC (5)	b (40)	イミダノール (1)	50	○	◎	2.95	1.0
8	H (60)	a (1)	TAIC (5)	b (40)	イミダノール (1)	30	×	×	—	—

(脚注)

過酸化物：a = 2，5 - ジメチル - 2，5 - ジ (t - ブチルパーオキシ) ヘキシン - 3

架橋助剤：TAIC = トリアリルイソシアヌレート

難燃剤：b = 旭チバ社製、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂
(AER 8010 ; Br含有量 = 5重量%)

硬化剤：イミダゾール = 2-エチル-4-メチルイミダゾール

表2より、本発明例(実施例5~8)は、固形分濃度を50~60
5 重量%としても、架橋剤、架橋助剤、難燃剤、硬化剤などの配合剤
を均一に分散させることができ、しかも、得られた成形体は、誘電
率に優れ、かつ、銅箔との引剥強度にも優れていることがわかる。
これに対して、未変性ポリマー及び変性率が小さな変性ポリマーは、
銅箔との引剥強度が不十分であることがわかる。また、未変性で高
10 分子量のポリマー(H)を用いると、配合剤を均一に分散させるこ
とができず、含浸性も悪かった(比較例8)。

[実施例9]

窒素置換した内容積300mlのガラス製容器に、ジクロロビス
(ベンゾニトリル)パラジウム500mgと2-ノルボルネン(以
15 下、NBと略記)75mlを添加して、90℃で4時間重合反応を
行った。反応終了後、反応混合物を多量のメタノール中に注いでポ
リマーを析出させ、濾別洗浄後、減圧乾燥することにより、42g
のポリマー(Mn = 5,600、Tg = 267℃)を得た。

得られたポリマー50重量部、5,6-エポキシ-1-ヘキセン
20 15重量部、及びジクミルパーオキシド3重量部をシクロヘキサン
120重量部中に溶解し、オートクレーブ中にて、150℃で5時
間反応を行った。得られた反応混合物を240重量部のイソプロピ
ルアルコール中に注いで、反応生成物を凝固させ、次いで、100
℃で20時間真空乾燥して、エポキシ変性ノルボルネン系重合体(I)
25 50重量部を得た。

この変性ポリマーIのMnは6,100で、Tgは267℃であ

った。変性ポリマー I の¹H-NMRにて測定したエポキシ基含有率（変性率）は、ポリマーの繰返し構造単位当たりで5.5モル%であった。合成結果を表3に示した。

[実施例10]

- 5 窒素置換した内容積300mlのガラス製容器に、トルエン75mlとメチルアルミノキサラン2ミリモル及び塩化パラジウム0.1ミリモルを加え、続いて、テトラシクロドデセン（以下、TCDと略記）30mlを添加して、80℃で4時間重合反応を行った。反応終了後、反応混合物を多量のメタノール中に注いでポリマーを析出させ、
10 濾別洗浄後、減圧乾燥することにより、8.5gのポリマー（Mn = 21,000、Tg = 340℃）を得た。

- 得られたポリマー50重量部、5,6-エポキシ-1-ヘキセン15重量部及びジクミルパーオキシド3重量部をシクロヘキサラン120重量部中に溶解し、オートクレーブ中にて、150℃で6時間反応
15 を行った。得られた反応生成物溶液を240重量部のイソプロピルアルコール中に注いで、反応生成物を凝固させ、次いで、100℃で20時間真空乾燥してエポキシ変性ノルボルネン系重合体（J）50重量部を得た。この変性ポリマーJのMnは21,900で、Tgは342℃であった。この変性ポリマーJの¹H-NMRにて測
20 定したエポキシ基含有率は、ポリマーの繰返し構造単位当たりで12.8モル%であった。合成結果を表3に示した。

[実施例11]

- 米国特許第5,468,819号に記載されている公知の方法によって、2-ノルボルネン（NB）と5-デシル-2-ノルボルネン（以下、DNBと略記）の付加共重合体（ポリスチレン換算で数
25 平均分子量（Mn）= 69,200、重量平均分子量（Mw）= 132,

100、モノマー組成比 (NB/DNB) = 7.6/24 (モル比)、
T_g = 260℃) を得た。

得られたポリマー50重量部、5, 6-エポキシ-1-ヘキセン
10重量部、及びジクミルパーオキシド1.0重量部をt-ブチル
5 ベンゼン100重量部に溶解し、140℃で6時間反応を行った。
得られた反応生成物溶液を300重量部のメタノール中に注ぎ、反
応生成物を凝固させた。凝固物を100℃で20時間真空乾燥し、
エポキシ変性ノルボルネン系重合体 (K) を得た。合成結果を表3
に示した。

10 [実施例12]

5, 6-エポキシ-1-ヘキセン15重量部を無水マレイン酸15
重量部にかえたこと以外は、実施例9と同様にして、無水マレイン
酸変性ポリマー (L) を得た。合成結果を表3に示した。

[実施例13]

15 実施例11と同様の方法により、2-ノルボルネン (NB) と5
-ヘキシル-2-ノルボルネン (以下、HNBと略記) と5-エチ
リデン-2-ノルボルネン (以下、ENBと略記) の付加共重合体
(ポリスチレン換算で数平均分子量 (M_n) = 71, 100、重量
平均分子量 (M_w) = 107, 000、モノマー組成比 (NB/HNB
20 /ENB) = 7.4/2.3/3 (モル比)、T_g = 323℃) を得た。

得られたポリマー50重量部、5, 6-エポキシ-1-ヘキセン
15重量部、及びジクミルパーオキシド1.0重量部をt-ブチル
ベンゼン100重量部に溶解し、140℃で6時間反応を行った。
得られた反応生成物溶液を300重量部のメタノール中に注ぎ、反
25 応生成物を凝固させた。凝固物を100℃で20時間真空乾燥し、
エポキシ変性ノルボルネン系重合体 (M) を得た。合成結果を表3

に示した。

[比較例 9]

窒素置換した内容積 1 リットルのオートクレーブに、トルエン 360 ml、
続いて、NB 100 g とメチルアルミノキサン 3.6 ミリモルを添
5 加した後、 $1 \text{ kg} / \text{cm}^3$ のエチレンガスを注入した。ジメチルシリ
レンビス (t-ブチルアミド) チタニウムジクロリドを 0.1 ミリ
モル含むトルエン溶液を加えて重合を開始した。エチレン圧を $1 \text{ kg} / \text{cm}^3$ に維持し、20℃で1時間反応した後、多量のメタノール中
10 に注いでポリマーを析出させ、濾別洗浄後、減圧乾燥することによ
り、35 g のポリマー (NB 組成 56 モル%、 $M_n = 48,200$ 、 $T_g = 148^\circ\text{C}$) を得た。このポリマーをポリマー (O) という。
合成結果を表 3 に示した。

[比較例 10]

窒素置換した内容積 1 リットルのオートクレーブに、トルエン 400 ml、
15 続いて、TCD 100 g とメチルアルミノキサン 4.0 ミリモルを
添加した後、エチレンガスを注入することによって、エチレン圧を
 $2 \text{ kg} / \text{cm}^3$ に維持した。イソプロピレン- (1-インデニル) -
シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド 0.040 ミリモ
ルを含むトルエン溶液を加えて重合を開始した。70℃で1時間反
20 応した後、反応混合物を多量のメタノール中に注いでポリマーを析
出させ、濾別洗浄後、減圧乾燥することにより、18 g のポリマー
(TCD 組成 = 45 モル%、 $M_n = 46,200$ 、 $T_g = 148^\circ\text{C}$)
を得た。

得られたポリマー 50 重量部、5,6-エポキシ-1-ヘキセン
25 6 重量部及びジクミルパーオキシド 1.5 重量部をシクロヘキサン
120 重量部中に溶解して、オートクレーブ中にて、150℃で3

時間反応を行った。得られた反応生成物溶液を240重量部のイソプロピルアルコール中に注いで反応生成物を凝固させ、次いで、100℃で20時間真空乾燥して、変性ポリマー(P)50重量部を得た。この変性ポリマーPのM_nは47,100で、T_gは148℃であった。この変性ポリマーPの¹H-NMRにて測定したエポキシ基含有率は、ポリマーの繰り返し構造単位当たりで1.2モル%であった。合成結果を表3に示した。

[比較例11]

窒素置換した内容積300mlのガラス製容器に、トルエン100mlとメチルアルミノキサン6ミリモル及び塩化パラジウム0.3ミリモルを加えた。次に5-ビニル-2-ノルボルネン15mlを添加して、80℃で24時間重合反応を行った。反応終了後、多量のメタノール中に注いでポリマーを析出させ、濾別洗浄後、減圧乾燥することにより、2.8gのポリマー(M_n=45,000、T_g=135℃)を得た。

得られたポリマー50重量部をキシレン100重量部に130℃で溶解させ、t-ブチルヒドロパーオキシド2重量部とヘキサカルボニルモリブデン0.15重量部を加えて1時間反応させた。得られた反応生成物溶液をメタノール中に注ぎポリマーを析出させ、濾別洗浄後、減圧乾燥することにより、変性ポリマー(Q)50重量部を得た。この変性ポリマーQのM_nは48,200で、T_gは246℃であった。

この変性ポリマーQの¹H-NMRにて測定した炭素-炭素不飽和結合のエポキシ基転化率は85%で、ポリマーの繰り返し構造単位当たりのエポキシ基含有率は85モル%で、炭素-炭素二重結合の残存率は15モル%であった。

表 3

	ポリマー組成 (wt%)	重合 方式	Tg (°C)	分子量	変性基	変性率 (%)	Tg (°C)	変性後分子量	コード No.
				Mn×10 ⁴				Mn×10 ⁴	
実 施 例	9 NB(100)	付加	267	0.56	エポキシ	5.5	267	0.61	I
	10 TCD(100)	付加	340	2.10	エポキシ	12.8	342	2.19	J
	11 NB/DNB(76/24)	付加	260	6.92	エポキシ	9.0	263	7.40	K
	12 NB(100)	付加	267	0.56	マリン酸	10.0	269	0.68	L
13 NB/HNB/ENB(74/23/3)	付加	323	7.11	エポキシ	11.0	327	7.53	M	
比 較 例	9 NB/エポキシ(56/44)	付加	148	4.82	-	-	-	-	O
	10 TCD/エポキシ(45/55)	付加	148	4.62	エポキシ	1.2	148	4.71	P
	11 VNB(100)	付加	135	4.50	エポキシ	85(*1)	246	4.82	Q

(脚注)

(* 1) 炭素-炭素二重結合のエポキシ化による変性

[実施例 14 ~ 18]

実施例 9 ~ 13 で得られた各変性ポリマー 30 重量部と 4, 4'-ビスアジドベンザル (4-メチル) シクロヘキサノン 1.2 重量部をキシレン 100 重量部中に溶解させた。各溶液は、沈殿を生じることなく、均一な溶液となった。

次に、この均一溶液を、4000 オングストローム厚の SiO_2 膜上にアルミニウム配線を形成したシリコンウエハ上にスピンコート法にて塗布し、90℃にて60秒間プリベークして、アルミニウム配線上に厚さ3.3 μm の塗膜を形成した。このようにして得られた各サンプルを窒素下にて250℃、3時間キュアーを行い、膜厚3 μm のオーバーコート膜を形成し、誘電率、誘電正接、密着性、ハンダ耐熱性、耐久性 (耐熱性及び耐湿性) を評価した。その結果を表4に示した。

[比較例 12]

比較例 9 で得られたポリマー 50 重量部をキシレン 100 重量部に溶解させた後、t-ブチルヒドロパーオキシド 2 重量部とトリアリルイソシアヌレート 0.5 重量部を加えて、無色透明な均一溶液を得た。

次に、この均一溶液を、4000 オングストローム厚の SiO_2 膜上にアルミニウム配線を形成したシリコンウエハ上にスピンコート法にて塗布し、90℃にて60秒プリベークして、アルミニウム配線上に厚さ3.3 μm の塗膜を得た。このサンプルを窒素下にて250℃、3時間加熱キュアーを行い膜厚3 μm のオーバーコート膜を形成し、誘電率、誘電正接、密着性、ハンダ耐熱性、耐久性を評価した。その結果を表4に示した。

[比較例 13]

比較例 10 で得られたポリマーを用いて比較例 12 と同様にアルミニウム配線上にオーバーコート膜を形成し、誘電率、誘電正接、密着性、ハンダ耐熱性、耐久性を評価した。その結果を表 4 に示した。

5 [比較例 14]

比較例 11 で得られた変性ポリマーを用いて比較例 12 と同様にアルミニウム配線上にオーバーコート膜を形成し、誘電率、誘電正接、密着性、ハンダ耐熱性、耐久性を評価した。その結果を表 4 に示した。

10 表 4

		ハンダ耐熱性	アルミニウム配線付シリコンエハとの密着性	耐久試験後の金属層変化	誘電正接	誘電率 (1MHz)	コード No.
15	実施例	14	良好	100/100	変化なし	0.0009	I
		15	良好	100/100	変化なし	0.0009	J
		16	良好	100/100	変化なし	0.0009	K
		17	良好	100/100	変化なし	0.0009	L
		18	良好	100/100	変化なし	0.0009	M
20	比較例	12	不良	20/100	変化なし	0.0007	O
		13	不良	60/100	変化なし	0.0009	P
		14	良好	100/100	腐食、変色	0.0030	Q

表 4 の結果から、本発明の変性ポリマーを用いると、ハンダ耐熱性、密着性、耐久性、電気特性などに優れたオーバーコート膜（あるいは層間絶縁膜）の得られることがわかる。

[実施例 19]

25 水素供給速度を 1.5 リットル/Hr から 0.5 リットル/Hr に、アリルグリシジルエーテル 100 重量部を 30 重量部に、ジク

ミルパーオキシド 1.0 重量部を 8 重量部に、それぞれかえたこと
以外は、実施例 1 と同様にしてエポキシ変性ポリマー (R) を得た。
合成結果を表 5 に示した。

[実施例 20]

- 5 アリルグリジジルエーテルを無水マレイン酸にかえたこと以外は、
実施例 19 と同様にして無水マレイン酸変性ポリマー (S) を得た。
合成結果を表 5 に示した。

[比較例 15]

- 10 エポキシ変性を行わなかったこと以外は、実施例 19 と同様にし
て未変性のポリマー (T) を得た。合成結果を表 5 に示した。

15

20

25

表 5

	ポリマー組成 ($\text{mol}\%$)	重合 方式	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	分子量		変性基	変性率 ($\%$)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	変性後分子量			コード No.
				$\text{Mn} \times 10^{-4}$	$\text{Mw} \times 10^{-4}$				$\text{Mn} \times 10^{-4}$	$\text{Mw} \times 10^{-4}$		
実施例 19	TCD/エフルン(38/62)	付加	135	2.40	5.18	エフルン	12	159	2.42	4.98		R
実施例 20	TCD/エフルン(38/62)	付加	135	2.40	5.18	エフルン/酸	15	155	2.66	5.68		S
比較例 15	TCD/エフルン(38/62)	付加	135	2.40	5.18	—	—	—	—	—		T

[実施例 21～22]

実施例 19 及び 20 で得られた各変性ポリマー 30 重量部と 4, 4'-ビスアジドベンザル (4-メチル) シクロヘキサノン 1.2 重量部をキシレン 100 重量部中に溶解させた。各溶液は、沈殿を生じることなく、均一な溶液となった。

次に、この均一溶液を、4000 オングストローム厚の SiO_2 膜上にアルミニウム配線を形成したシリコンウエハ上にスピンコート法にて塗布し、90℃にて60秒間プリベークして、アルミニウム配線上に厚さ 3.3 μm の塗膜を形成した。このようにして得られた各サンプルを窒素下にて 250℃、3 時間キュアーを行い、膜厚 3 μm のオーバーコート膜を形成し、誘電率、誘電正接、密着性、ハンダ耐熱性、耐久性 (耐熱性及び耐湿性) を評価した。その結果を表 6 に示した。

[比較例 16]

比較例 15 で得られたポリマーを用いたこと以外は、実施例 21～22 と同様に行った。結果を表 6 に示した。

表 6

	ハンダ耐熱性	アルミニウム配線付シリコンウエハとの密着性	耐久試験後の金属層変化	誘電正接	誘電率 (1MHz)	コード No.
実施例 21	良好	100/100	変化なし	0.0009	2.3	R
実施例 22	良好	100/100	変化なし	0.0009	2.3	S
比較例 16	一部変形	3/100	腐食、変色	0.0007	2.2	T

表 6 の結果から、本発明の変性ポリマーを用いると、ハンダ耐熱性、密着性、耐久性、電気特性などに優れたオーバーコート膜 (あるいは層間絶縁膜) の得られることがわかる。

[実施例 23 ~ 24]

変性ポリマー I 及び J を用い、アルミニウム配線付きシリコンウエハのかわりに、10 μ m 厚のポリイミド膜上に銅配線を形成した基板を用いたこと以外は、実施例 14 及び 15 と同様に行い、それ
5 ぞれ膜厚 3 μ m のオーバーコート膜を形成した。オーバーコート膜と銅配線及びポリイミド膜との密着性について、ゴバン目剥離強度試験を行い評価したところ、いずれも 100 / 100 であった。

[比較例 17]

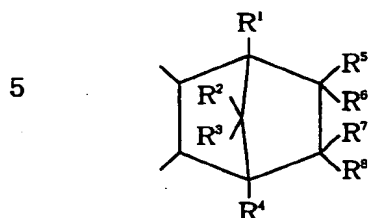
未変性のポリマー O を用いたこと以外は、実施例 23 ~ 24 と同
10 様に行い、膜厚 3 μ m のオーバーコート膜を形成した。オーバーコート膜と銅配線及びポリイミド膜との密着性について、ゴバン目剥離強度試験を行い評価したところ、20 / 100 であった。

< 産業上の利用分野 >

15 本発明によれば、誘電率や誘電正接などの電気特性に優れ、金属やシリコンウエハなどの他材との密着性に優れた変性熱可塑性ノルボルネン系重合体、その製造方法、該変性熱可塑性ノルボルネン系重合体と架橋剤を含有する架橋性重合体組成物、その成形物、該組成物を用いたシート、プリプレグ、積層体などが提供される。本発
20 明の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体及び該重合体を含有する組成物は、電子計算機、通信機などの精密機器の回路基板、層間絶縁膜、半導体素子、電子部品などの広範な分野に適用することができる。

請求の範囲

1. 式 (A1)



(A1)

〔式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基、または極性基（ハロゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基）で置換された炭化水素基である。

10

ただし、 $R^5 \sim R^8$ は、2つ以上が互いに結合して、単環または多環を形成してもよく、この単環または多環は、炭素-炭素二重結合を有していても、芳香環を形成してもよい。 R^5 と R^6 とで、または R^7 と R^8 とで、アルキリデン基を形成してもよい。〕

15

で表される繰り返し単位〔A〕を有するノルボルネン系付加重合体を、不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の不飽和化合物によりグラフト変性してなる、不飽和エポキシ化合物によるグラフト変性率が3～50モル%または不飽和カルボン酸化合物によるグラフト変性率が7～50モル%で、数平均分子量(M_n)が500～500,000である変性熱可塑性ノルボルネン系重合体。

20

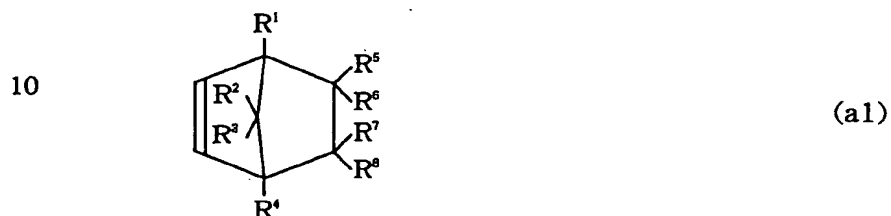
2. ノルボルネン系付加重合体が、繰り返し単位〔A〕と共に、ビニル化合物に由来する繰り返し単位をも有するノルボルネン系モ

25

ノマーとビニル化合物との付加共重合体である請求項 1 に記載の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体。

3. ノルボルネン系付加重合体が、ノルボルネン系モノマーの繰
 5 り返し単位 [A] を少なくとも 30 重量%含有するものである請求
 項 2 に記載の変性熱可塑性ノルボルネン系重合体。

4. 式 (a1)



〔式中、各符号の意味は、式 (A1) のものと同じである。〕

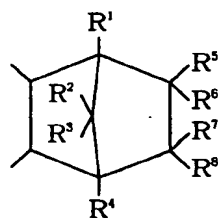
で表されるノルボルネン系モノマーを、周期律表第 V I I I 族に属
 15 する遷移金属化合物を主成分とする重合触媒の存在下に付加重合し、
 次いで、得られたノルボルネン系付加重合体を有機過酸化物の存在
 下に、不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物からなる
 群より選ばれる少なくとも一種の不飽和化合物を反応させてグラフト
 変性することを特徴とする変性熱可塑性ノルボルネン系重合体の
 20 製造方法。

5. 不飽和エポキシ化合物によるグラフト変性率が 3 ~ 50 モル
 %である請求項 4 記載の製造方法。

25 6. 不飽和カルボン酸化合物によるグラフト変性率が 7 ~ 50 モ
 ル%である請求項 4 記載の製造方法。

7. ノルボルネン系モノマー、またはノルボルネン系モノマーと
 ビニル化合物とを付加重合して得られる数平均分子量 (M_n) が 500
 ~ 500, 000 のノルボルネン系付加重合体に、有機過酸化物の
 存在下で、不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物から
 なる群より選ばれる少なくとも一種の不飽和化合物を反応させるこ
 とを特徴とする、不飽和エポキシ化合物によるグラフト変性率が 3
 ~ 50 モル% または不飽和カルボン酸化合物によるグラフト変性率
 が 7 ~ 50 モル% で、数平均分子量 (M_n) が 500 ~ 500, 000
 である変性熱可塑性ノルボルネン系重合体の製造方法。

8. 式 (A1)



(A1)

[式中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭化水素基、ハロ
 ゲン原子、アルコキシ基、エステル基、シアノ基、アミド基、イミ
 ド基、シリル基、または極性基 (ハロゲン原子、アルコキシ基、エ
 ステル基、シアノ基、アミド基、イミド基、またはシリル基) で置
 換された炭化水素基である。

ただし、 $R^5 \sim R^8$ は、2 つ以上が互いに結合して、単環または多環
 を形成してもよく、この単環または多環は、炭素-炭素二重結合を
 有していても、芳香環を形成してもよい。 R^5 と R^6 とで、または R^7
 と R^8 とで、アルキリデン基を形成してもよい。]

で表される繰返し単位 [A] を有するノルボルネン系付加重合体
 を、不飽和エポキシ化合物及び不飽和カルボン酸化合物からなる群

より選ばれる少なくとも一種の不飽和化合物によりグラフト変性してなる、不飽和エポキシ化合物によるグラフト変性率が3～50モル%または不飽和カルボン酸化合物によるグラフト変性率が7～50モル%で、数平均分子量(M_n)が500～500,000である

5 変性熱可塑性ノルボルネン系重合体と、架橋剤とを含んでなる架橋性重合体組成物。

9. ノルボルネン系付加重合体が、繰返し単位[A]と共に、ビニル化合物に由来する繰返し単位をも有するノルボルネン系モノマーとビニル化合物との付加共重合体である請求項8に記載の架橋性重合体組成物。

10

10. 架橋剤が、①有機過酸化物、②熱により効果を発揮する架橋剤、及び③光によって効果を発揮する架橋剤から選ばれる請求項

15 8または9に記載の架橋性重合体組成物。

11. 変性熱可塑性ノルボルネン系重合体100重量部に対して、架橋剤0.001～30重量部を含有する請求項8ないし10のいずれか1項に記載の架橋性重合体組成物。

20

12. 架橋助剤をさらに含有する請求項8ないし11のいずれか1項に記載の架橋性重合体組成物。

13. 難燃剤をさらに含有する請求項8ないし12のいずれか1

25 項に記載の架橋性重合体組成物。

14. 請求項8ないし13のいずれか1項に記載の架橋性重合体組成物を成形してなる成形物。

15. 請求項8ないし13のいずれか1項に記載の架橋性重合体組成物からなる層と、金属層とが積層した構造を有する積層体。

16. 請求項8ないし13のいずれか1項に記載の架橋性重合体組成物を補強基材に含浸してなるプリプレグ。

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03933

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08F277/00, 8/00, C08L51/00, C08J5/18, 5/24, B32B15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08F251/00-291/00, 8/00, C08L51/00, C08J5/18, 5/24, B32B15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 62-27412, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), February 5, 1987 (05. 02. 87), Claims & EP, 203799, A1	1 - 7 8 - 16
X	JP, 3-185013, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), May 13, 1991 (13. 05. 91), Claims (Family: none)	1 - 7
X Y	JP, 3-188113, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), August 16, 1991 (16. 08. 91), Claims (Family: none)	1 - 7 8 - 16
X	JP, 50-59488, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), May 22, 1975 (22. 05. 75), Claims; page 2, lower right column, lines 9 to 16 (Family: none)	1 - 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
January 8, 1998 (08. 01. 98)Date of mailing of the international search report
January 20, 1998 (20. 01. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03933

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 6-248164, A (Nippon Zeon Co., Ltd.), September 6, 1994 (06. 09. 94), Claims (Family: none)	8 - 16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C08F277/00, 8/00, C08L51/00, C08J5/18, 5/24,
B32B15/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ C08F251/00-291/00, 8/00, C08L51/00, C08J5/18, 5/24
, B32B15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 62-27412, A (三井石油化学工業株式会社) 5. 2月. 1987 (0	1-7
Y	5. 02. 87), 特許請求の範囲 & EP, 203799, A1	8-16
X	J P, 3-185013, A (三井石油化学工業株式会社) 13. 5月. 1991	1-7
	(13. 05. 91), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	
X	J P, 3-188113, A (三井石油化学工業株式会社) 16. 8月. 1991	1-7
Y	(16. 08. 91), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	8-16
X	J P, 50-59488, A (日本合成ゴム株式会社) 22. 5月. 1975 (22	1-7
	. 05. 75), 特許請求の範囲, 第2頁右下欄9-16行目 (ファミリーなし)	
Y	J P, 6-248164, A (日本ゼオン株式会社) 6. 9月. 1994 (06. 0	8-16
	9. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 01. 98

国際調査報告の発送日

20.01.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

一色 由美子

印

4 J

7537

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.